



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

“PROCESO FOTOFENTON DE OXIDACIÓN QUÍMICA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES”

Autor:

Luis Acosta García

Director:

Antonio Aznar Jiménez

MAYO 2009



CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.- PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS	5
1.2.- PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS CONTAMINADAS CON PLAGUICIDAS	11
1.3.- TÉCNICAS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS	15
1.4.- OBJETIVOS DEL PROYECTO	18

CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	19
2.2.- PROCESOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN LA LUZ SOLAR	21
2.3.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2	22
2.4.- FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA, PROCESO FOTOFENTON	34
2.5.- DESTRUCCIÓN DE CONTAMINANTES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS	38
2.5.1.- Compuestos fenólicos	
2.5.2.- Plaguicidas	
2.5.3.- Disolventes halogenados	
2.5.4.- Colorantes	
2.5.5.- Otras aplicaciones en eliminación de contaminantes	
2.6.- CARACTERÍSTICAS DEL CONTAMINANTE A TRATAR	48
2.7.- CONTROL DEL PROCESO	49
2.8.- PARÁMETROS INFLUYENTES EN EL PROCESO	54
2.8.1.- PH	
2.8.2.- Características del catalizador	
2.8.2.1.- TiO_2	
2.8.2.2.- El ion hierro	
2.8.3.- Temperatura	
2.8.4.- Intensidad de la radiación	
2.8.5.- Diseño del reactor	
2.8.6.- Naturaleza y concentración de contaminante	
2.8.7.- Aditivos	



2.8.8.- Electrolito	
2.9.- TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE LÁMPARAS	76
2.10.- TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE RADIACIÓN SOLAR	78

CAPÍTULO III: TRABAJOS PREVIOS

3.1.- DISEÑO EXPERIMENTAL DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2	83
3.1.1.- Presentación experimental	
3.1.2.- Índigo Carmín	
3.1.3.- Centrifugación	
3.1.4.- Medida de la absorbancia	
3.1.4.1.- Ley de Lambert-Beer	
3.1.4.2.- Recta de calibrado del índigo carmín	
3.1.4.3.- Espectro de absorción	
3.1.4.4.- Espectrofotómetro	
3.1.5.- Determinación de la DQO	
3.1.6.- Tratamiento en el digestor	
3.2.- FOTODEGRADACIÓN SOLAR DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL	93
3.2.1.- Espectro de absorción del índigo carmín	
3.2.2.- Recta de calibrado del índigo carmín	
3.2.3.- concentración óptima de TiO_2	
3.2.4.- Diseño de experimentos	
3.2.4.1.- Método de los coeficientes de contrastes.	
3.2.4.2.- Desviaciones típicas de los efectos	
3.2.4.3.- Interpretación de resultados	
3.2.4.4.- Influencia del catalizador	
3.2.4.5.- Influencia de la interacción pH-concentración	
3.2.4.6.- Cinética de degradación	
3.2.5.- Determinación de la DQO	
3.3.- DEPURACIÓN DE EFLUENTES VINÍCOLAS MEDIANTE TRATAMIENTO FOTOFENTON	122
3.3.1.- Introducción	
3.3.2.- Gestión del vertido	



3.3.3.- Procedimiento experimental	
3.3.3.1.- Muestra	
3.3.3.2.- Metodología de medida de parámetros de control.	
3.3.3.3.- Proceso foto-Fenton en fase heterogénea	
3.3.3.4.- Tratamiento biológico basado en lodos activos.	
3.3.3.5.- Resultados	
3.3.4.- Conclusiones	
3.3.5.- Resultados	
3.4.- DEPURACIÓN DEL COLORANTE ORANGE II MEDIANTE EL TRATAMIENTO FOTOFENTON	131
3.4.1.- El reactivo Orange II	
3.4.2.- Foto-reactor	
3.4.3.- Resultados y discusión	
CAPÍTULO IV: DISEÑO DEL TRABAJO EN CONTINUO	
4.1.- ESQUEMA DE CIRCUITO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO ₂)	144
4.2.- ESQUEMA DE CIRCUITO DE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (FOTOFENTON)	146
4.3.- ESTIMACIÓN DEL PRESUPUESTO DE LOS CIRCUITOS FOTOCATALÍTICOS	152

CAPÍTULO V: POSIBILIDADES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.- PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS

Una de las características que mejor define la sociedad actual en lo que se entiende por países desarrollados es la producción de residuos. Prácticamente no hay actividad humana alguna que no genere residuos existiendo además una relación directa entre el nivel de vida de una sociedad o país y la cantidad de residuos generados.

Aproximadamente, el 23% de la población mundial vive en países desarrollados, consume el 78% de los recursos y produce el 82% de los residuos. Además se ha de resaltar que el volumen de residuos crece de forma exponencial con respecto al nivel de industrialización de un país. Existen actualmente registradas unos cinco millones de sustancias conocidas de las que aproximadamente 70.000 son ampliamente usadas en todo el mundo, estimándose en unas 1.000 las nuevas sustancias químicas que cada año son incorporadas a la lista.

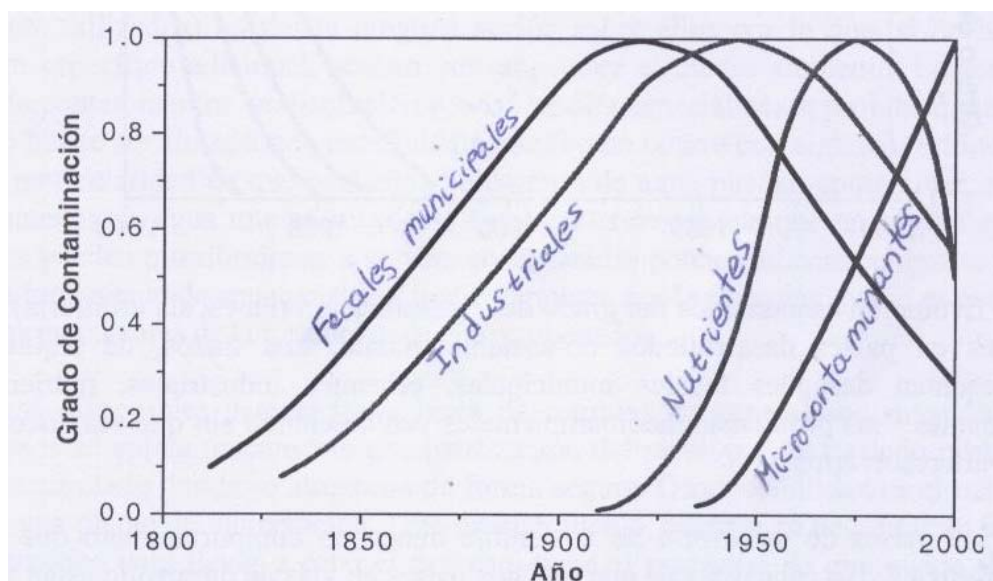


Figura 1.1 Evolución esquemática del grado de contaminación (en escala arbitraria) de las aguas naturales en países desarrollados sosteniblemente. Los trazos, de izquierda a derecha, representan desagües fecales municipales, efluentes industriales, nutrientes y microcontaminantes. Los problemas medioambientales van creciendo hasta que se encuentra una solución para resolverlos y a continuación disminuyen.



Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La necesidad de un crecimiento sostenible se contrapone con la realidad del crecimiento demográfico. Muchos países atraviesan una etapa de crecimiento no-sostenible, con logros macroeconómicos muy variables en los distintos países. Aún en los casos en los que los países han alcanzado interesantes progresos macroeconómicos, estos logros no se reflejan en la calidad de vida de grandes porciones de población. Esos grandes contrastes se reflejan en los problemas asociados con la gestión racional del agua, que no puede enfrentarse de forma unilateral, si no que hay muchos procedimientos.

Una publicación reciente describe de forma genérica los problemas que han debido enfrentar las sociedades en función del uso del agua, a medida que dicha sociedad iba evolucionando. Los países de desarrollo sostenible han ido enfrentando uno por uno, problemas relacionados con la contaminación biológica, con los niveles de metales pesados, con el uso intensivo de nutrientes, y con los contaminantes orgánicos a niveles de ultra-traza. La desinfección de aguas, el tratamiento de efluentes antes de su vertido a cauces de agua, la limitación y sustitución de nitratos y fosfatos en productos de uso masivo, y los desarrollos en química analítica y en ecotoxicología ilustran algunas de las herramientas usadas para enfrentar dichas categorías de problemas. Como resultado de su propia evolución armónica, surge el comportamiento como el esbozado en la figura 1.1. Debe advertirse que la escala de tiempo para resolver cada problema, a medida que el mismo va surgiendo, es cada vez más corto.

En contraste, los países de desarrollo no sostenible tienen un comportamiento que queda descrito en la figura 1.2. No cabe duda de que muchos países en vías de desarrollo están en este caso, o aun en situación más complicada. Se deben resolver problemas derivados de los efectos toxicológicos de compuestos orgánicos, que son activos a niveles de ultra-trazas (plaguicidas, etc.), al mismo tiempo que la desinfección de aguas para comunidades rurales. Queda claro que se necesitan procedimientos innovadores para enfrentar un amplio espectro de problemas, que varía notablemente en la escala de su aplicación y en la complejidad de los problemas a resolver.

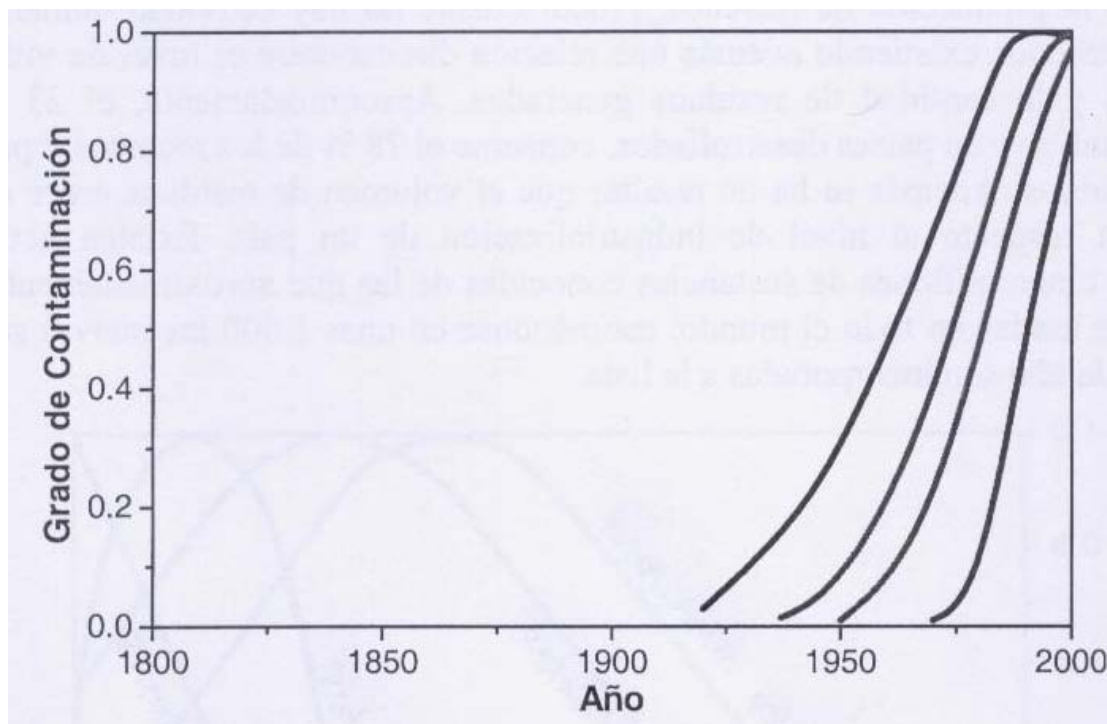


Figura 1.2 Evolución esquemática del grado de contaminación (en escala arbitraria) de las aguas naturales en países desarrollados no-sosteniblemente. Los trazos, de izquierda a derecha, representan desagües fecales municipales, efluentes industriales, nutrientes y microcontaminantes. Los problemas medioambientales van creciendo sin que sea encontrada una solución para resolverlos.

Hasta hace relativamente pocos años, el vertido de residuos en la naturaleza ha sido el medio de eliminarlos, hasta que la capacidad auto-depuradora del medio ambiente ha dejado de ser suficiente. Éstos han sobrepasado con creces los niveles permitidos, provocando una contaminación del medio ambiente que, hace inservibles nuestros recursos naturales para determinados usos y alteran sus características. El principal problema lo constituyen los vertidos procedentes de la industria y la agricultura, aunque la población también juega un papel destacado en la contaminación del medio ambiente. Plaguicidas, fertilizantes, detergentes, fenoles y otros productos químicos son arrojados sin tratamiento directamente a la naturaleza, a través de vertederos, controlados o incontrolados y situados sin una estrategia de tratamiento.



Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Se define como Residuo Tóxico y Peligroso a “aquellos materiales sólidos, semilíquidos, líquidos, así como gaseosos contenidos en recipientes, que siendo resultado de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su productor destine al abandono y contengan en su composición alguna de las sustancias o materias que figuran en el anexo de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, o en las revisiones sucesivas que pueda tener la Directiva de la CE, en cantidades o concentraciones tales, que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente y necesiten de un proceso de tratamiento o eliminación especial”. Entre dichos residuos, los más preocupantes desde el punto de vista medioambiental son los denominados no biodegradables o persistentes ya que, en caso de no recibir un tratamiento específico para su destrucción o inertizado, pueden afectar a los distintos compartimentos medioambientales. A partir de ahí, pueden producir una serie de daños muy diversos e irreversibles que van desde el deterioro o desaparición de un entorno determinado hasta la alteración de la salud de los individuos que viven en dicho entorno.

Una gran parte de este tipo de residuos son generados en solución acuosa y, debido a su propia naturaleza de no biodegradabilidad, los procesos de tratamiento biológico (los más comúnmente utilizados) no tienen ninguna acción sobre ellos por lo que, si no hay ningún tratamiento específico adicional, acaban vertidos sobre el medio ambiente. La presencia de este tipo de contaminantes en disolución acuosa resulta especialmente problemática ya que el residuo no puede ser almacenado indefinidamente (como ocurre con algunos residuos sólidos) y tiene la particularidad de que pequeños volúmenes de agua pueden contaminar, a su vez, a otros volúmenes de agua mucho mayores. También es destacable que un amplio espectro de compuestos pueden transformarse, a su vez, en sustancias potencialmente peligrosas durante el proceso de tratamiento de agua potable y particularmente por la cloración, como es el caso de los compuestos precursores de la formación de clorocarbonados.

Las técnicas disponibles para el tratamiento de residuos en general son muy diversas. En algunos casos se aplica únicamente una inertización del residuo y su traslado posterior a un vertedero controlado donde se almacena de forma segura. Otra posibilidad es el transporte de residuos a una planta de incineración. Este procedimiento, además de necesitar un importante aporte energético para llevar a cabo el proceso, tiene el problema de que puede arrojar a



Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

la atmósfera productos tóxicos intermedios de la mineralización, lo que ha causado que la incineración sea una fuente de controversia continua. Por otro lado, la incineración es muy cara y requiere largas distancias de transporte de los residuos a una instalación central.

La política de la Unión Europea referente a la protección del medio ambiente ha ganado importancia de forma continua desde los años 80, motivada por la presión social y el compromiso de los centros de investigación. Este hecho ha estado motivado por una gran presión social de los medios de comunicación y de la comunidad científica que ha alertado de los daños medioambientales que están todavía lejos de estar bajo control. A pesar de la introducción de estándares de calidad de agua en la Unión Europea, no ha habido mejoras globales en la calidad de los ríos desde principios de los 90. Se estima que el 20% de todas las aguas superficiales de la UE están seriamente amenazadas por la contaminación. Las aguas subterráneas abastecen alrededor del 65% del agua potable de toda Europa y también se han detectado importantes niveles de contaminación en ellas. Consecuentemente, la salud está amenazada por altas concentraciones de plaguicidas, hidrocarburos clorados, nitratos, metales pesados, hidrocarburos, etc. En este contexto, la Comisión Europea ha adoptado una propuesta para una nueva y ambiciosa estrategia medioambiental que señala las prioridades de acción para el medio ambiente durante los próximos cinco a diez años: “Environment 2010: Our Future, Our Choice”. Esta propuesta se centra en cuatro áreas de acción principales: cambio climático, salud y medio ambiente, naturaleza y biodiversidad y gestión de los recursos naturales. Para cada una de las cuatro áreas prioritarias, el programa explica las salidas posibles, define los objetivos y enumera las acciones prioritarias a emprender. Un hito importante es la agenda “medio ambiente y salud”, que será en los años venideros una revisión fundamental del sistema comunitario para gestionar los riesgos de los productos químicos. Igualmente se dedicará una atención especial a estrategias específicas para reducir los riesgos de los pesticidas.

La gestión del agua en Europa ha tenido y tiene muchas dificultades aún en la actualidad. Los distintos Miembros tienen diferente visión sobre la protección del medio ambiente. Deben también defender su economía nacional y existe la problemática de las fuentes de aguas y la contaminación transfronterizas. Afortunadamente, la UE está en posición de jugar un papel de coordinación de los diferentes intereses en este campo. Es obvia la necesidad de nuevas tecnologías de



Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

tratamiento de aguas, que puedan ayudar a integrar las estrategias de gestión sostenibles y que faciliten el camino para definir una estrategia Europea para la gestión de aguas residuales.

La política del agua comunitaria está basada en los objetivos de las siguientes Directivas principales en el Marco de Directivas del Agua: la Directiva de Aguas de Baño 76/160/EEC salvaguardando la salud de los bañistas y manteniendo la calidad de las aguas de baño; la Directiva de Agua Potable 80/778/EEC salvaguardando la salud humana mediante el establecimiento de normas estrictas para la calidad del agua destinada al consumo humano; la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas 91/271/EEC controlando la polución, en particular eutrofización de aguas superficiales con nutrientes (particularmente nitrógeno y fósforo), procedente de aguas residuales urbanas; la Directiva de Nitratos 91/676/EEC controlando la contaminación procedente de la agricultura y ganadería, complementando la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas; la Directiva de Sustancias Peligrosas 76/464/EEC y sus Directivas Filiales, controlando la contaminación de aguas superficiales con sustancias peligrosas procedentes de la industria; la Directiva Control y Prevención Integrada de la Contaminación 96/61/EEC (conocida como IPPC directiva) controlando la contaminación con sustancias peligrosas procedentes de grandes industrias y obligando a la reutilización de esas aguas.

Por otro lado, la política de residuos (90/C 122/02, Resolución de 7 de Mayo 1990) reitera la necesidad de cambiar hacia procesos de producción más sostenibles a través del desarrollo de tecnologías limpias con el objetivo final de alcanzar “descarga cero” en los procesos industriales. La política de Conservación de las Aguas precisa iniciativas con el objetivo de proteger el medio ambiente acuático y hacer más racional la utilización de los recursos de agua. Su objetivo es cambiar la gestión de las fuentes tradicionales aumentando la disponibilidad de agua utilizando “pantanos, trasvases, re-utilización y desalación, especialmente en zonas propensas a las sequías”.

Desde la primera directiva europea en 1975, se han hecho muchos progresos para mejorar la política sobre contaminación de aguas de Europa [Comisión Europea, 1999^a]. Pero quedan por resolver serios problemas relacionados con las sustancias denominadas “Sustancias Contaminantes Prioritarias”, PS, [Comisión Europea, 2001a] y Contaminantes Orgánicos Persistentes, POPs [Naciones



Unidas, 1999]. Entre otros compuestos se encuentran plaguicidas, metales pesados, hidrocarburos, hidrocarburos clorados, etc. Presentes en agua y cuya procedencia es generalmente aguas residuales industriales, que contienen PHS a baja-media concentración (<500 mg/L). En este contexto, la directiva IPPC (Integrated Prevention Pollution Control, 96/61/EC) obliga al desarrollo de tecnologías y prácticas de gestión para sectores industriales específicos (ver Anexo 1 de la Directiva), para la minimización de la polución y para el desarrollo del reciclado de agua. Debido a la falta de tecnologías para tratamiento in situ, una gran cantidad de actividades industriales incluidas en el Anexo 1 de la directiva IPPC no están realizando ningún tipo de tratamiento sobre estas aguas residuales. Como consecuencia, tecnologías sencillas, de bajo coste y fácil aplicación son fundamentales para la consecución de estos objetivos.

La directiva WFD (Water Framework Directive, 2000/60EC) adoptada en Octubre 2000, en su artículo 16 contiene el marco legal y las bases metodológicas para priorizar las sustancias contaminantes. Según la WFD, la comisión Europea (CE) presentará una propuesta estableciendo una lista de sustancias prioritarias seleccionadas entre aquellas que presentan un riesgo importante para el medio acuático. A partir de las discusiones de los expertos en el tema, se ha propuesto una lista de 32 sustancias [Comisión Europea, 2001a]. Estas sustancias deben estar sujetas a controles de emisión a nivel comunitario para alcanzar una reducción progresiva en las descargas, emisiones y pérdidas.

1.2.- PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS CONTAMINADAS CON PLAGUICIDAS

El incremento en la producción y el uso de los compuestos químicos en los últimos cien años ha dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto que dichos compuestos pueden tener sobre los ecosistemas terrestre y acuático (ver figura 1.3). Debido a sus características químicas los plaguicidas son en la mayoría de los casos contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada. La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha producido que en la actualidad se detecten



Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

residuos de estos en el ambiente y se asocien con riesgos potenciales a la salud pública.

Actualmente los residuos de estos plaguicidas han sido identificados en todos los compartimentos ambientales (aire, agua y suelo), y en todas las regiones geográficas incluyendo aquellas muy remotas al sitio original de su liberación ambiental, como océanos, desiertos y zonas polares. Igualmente se ha demostrado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y los animales del ártico. Estos compuestos se pueden bio-acumular y se han bio-magnificado a través de todas las redes tróficas del mundo. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones humanos, inclusive de los habitantes de regiones muy aisladas.

Informes de las Naciones Unidas estiman que de todos los pesticidas usados en la agricultura, menos del 1% alcanza los cultivos. El resto termina contaminando la tierra, el aire y, principalmente, el agua. Como estos contaminantes no son en su mayoría biodegradables y sólo una pequeña cantidad de los residuos son tratados actualmente (debido a la carencia de tecnologías de tratamiento in-situ disponibles), existe un gran problema de acumulación de consecuencias no predecibles en un futuro cercano. No obstante todas las características nocivas de estos compuestos, la venta de plaguicidas en todo el mundo aumenta sustancialmente todos los años, sobre todo en los países en desarrollo. En el mercado español, la evolución de las materias activas de plaguicidas para uso agrícola ha ido desde 35000 toneladas durante 1996 hasta 35700 toneladas en 2001, lo cual se traduce en un volumen de ventas de los mismo de 504.95 y 594.50 millones de euros respectivamente. Por tanto, la contaminación medioambiental con plaguicidas es un gran problema con consecuencias ecológicas de grandes dimensiones. En respuesta a este problema, la Comunidad Europea ha implementado programas para:

- El desarrollo de tecnologías analíticas rápidas y eficaces de control y monitorización en aguas superficiales y subterráneas de los plaguicidas.
- El desarrollo de tecnologías que sean útiles para reducir o eliminar el vertido a los efluentes naturales de aguas contaminadas con plaguicidas.

Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Por este motivo, se requieren tanto el conocimiento de las distintas fuentes de contaminación como los niveles de contaminación que éstos involucran.

La mayor fuente de contaminación de aguas por plaguicidas proviene de:

- Las prácticas agrícolas pueden generar niveles de contaminación en aguas de hasta 10 $\mu\text{g/L}$.
- Aguas contaminadas procedentes del aclarado de envases de plaguicidas y equipos de aplicación de los mismos: 10-100 mg/L.
- Aguas residuales provenientes de las industrias agrícolas: 10-100 mg/L.
- Aguas residuales procedentes de las plantas de fabricación de plaguicidas: 1-1000 mg/L.

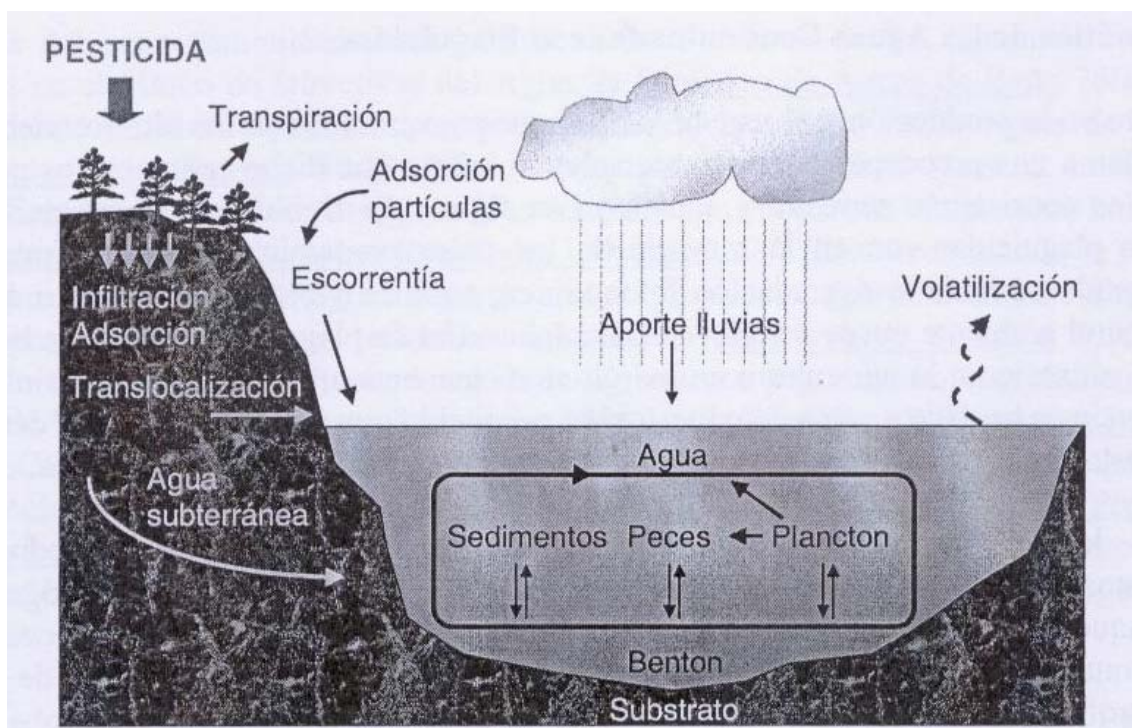


Figura 1.3 Procesos que afectan a los plaguicidas en el medio ambiente.

Las prácticas agrícolas pueden contaminar el medio ambiente a través de distintas rutas, dependiendo de sus propiedades fisico-químicas y de las condiciones medioambientales.

Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los principales factores que influyen en el comportamiento medioambiental de los plaguicidas son las propiedades fisico-químicas de dichos compuestos (coeficiente de adsorción, solubilidad en agua, coeficiente de reparto octanol-agua, constante de ionización, estabilidad, volatilidad), el tipo de aplicación (formulación, método de aplicación, dosis, frecuencia), las características del suelo (textura, composición química, propiedades fisico-químicas, actividad biológica, orografía), las prácticas culturales y las condiciones medioambientales (laboreo, riego, drenaje, cubierta vegetal, lluvia, temperatura, viento).

El hecho de que muchos plaguicidas se apliquen al suelo, donde deben persistir durante un cierto tiempo para poder controlar las plagas, puede explicar que las concentraciones encontradas en aguas de riego sean a menudo relevantes. Como se ha comentado anteriormente, además de por su aplicación en cultivos, los plaguicidas pueden llegar al agua, procedentes de otras prácticas: agua de desecho de industrias agroalimentarias, aguas de desecho de plantas productoras de plaguicidas, aguas de lavado procedente de contenedores y equipos de pulverización. En todos los casos, esas aguas contienen cantidades mucho más relevantes que las que se encuentran en las aguas de riego de las zonas agrícolas. La persistencia de un plaguicida en el medio es el resultado de una serie de procesos que determinan su destino (ver figura 1.4).

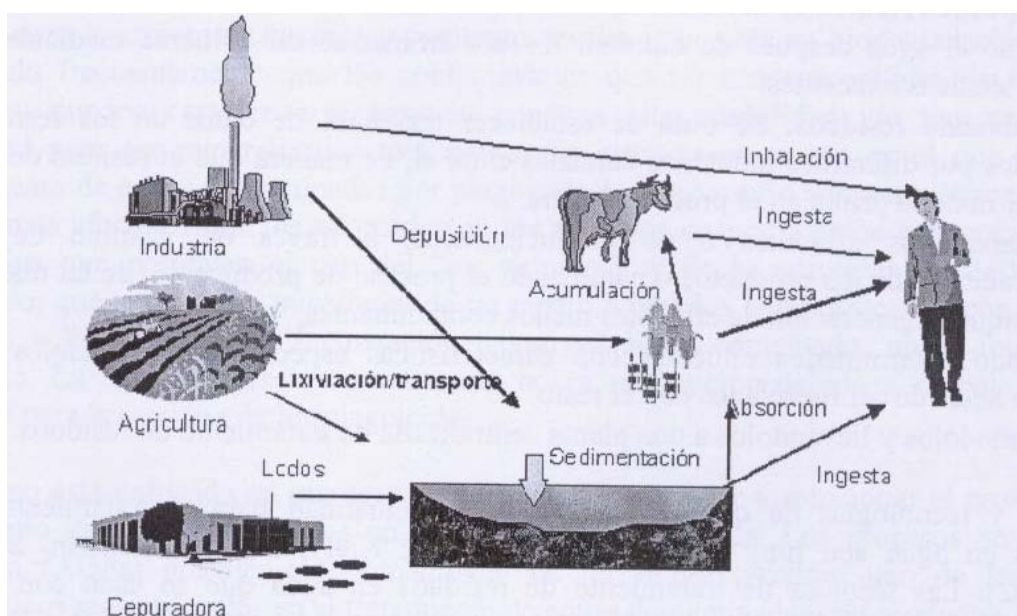


Figura 1.4 Procesos que afectan a la distribución de los plaguicidas en el medio ambiente y por los cuales llegan al hombre.



1.3.- TÉCNICAS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS

Hoy día resulta evidente que el agua es un recurso natural preciado y escaso cuyo cuidado constituye, además, una de las principales preocupaciones sociales. Como consecuencia, las normativas legales imponen criterios cada vez más estrictos para lograr una mayor y mejor depuración de las aguas, como indica la reciente aprobación de una Directiva Marco sobre el agua a nivel Europeo [WFD, 2000/60/EC]. Esto lleva a su vez aparejada la necesidad de su adecuado uso y reciclaje [Comisión Europea, 1998], como se exige en la directiva IPPC (96/61/EC).

El objetivo de cualquier tratamiento de contaminantes en agua es siempre el mismo: eliminar ciertos contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en un efluente de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente. El mayor énfasis siempre ha sido puesto en una lista determinada de contaminantes. La primera de estas listas surgió a finales de los años 70 en Estados Unidos como consecuencia de la aparición creciente de contaminantes en aguas destinadas al consumo humano; debido a ello, la Agencia de Protección Medioambiental Norteamericana (EPA) centró su preocupación en 129 sustancias y elementos derivados de 65 clases distintas de contaminantes. Estos “contaminantes prioritarios” eran, en su gran mayoría, sustancias orgánicas. Otras listas de contaminantes han sido publicadas por las Naciones Unidas [Naciones Unidas, 1999]. La última de estas listas ha sido recientemente publicada por la Comisión Europea y hace referencia a un total de 33 sustancias o familias de compuestos.

Para estudiar los posibles tratamientos que hay que dar a un determinado efluente, lo primero que se ha de realizar es la caracterización del mismo, tanto en las materias contaminantes que pueda contener, como en los componentes mayoritarios que, aunque no sean tóxicos, pueden tener mucha influencia a la hora de decidir el tratamiento adecuado. También será necesario conocer el caudal del mismo, así como las posibles oscilaciones tanto en caudal como en composición, que puedan producirse. Los problemas del tratamiento de los efluentes contaminados pueden resolverse de varias maneras:



Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- Reciclando el agua después de eliminar los contaminantes del efluente mediante las diversas técnicas existentes.
- Intercambiando residuos. Se trata de establecer una base de datos de los residuos producidos por diferentes industrias cercanas entre si, de manera que el residuo de una pueda ser materia prima en el proceso de otra.
- Minimizando los efluentes o no produciéndolos, a través del cambio de las especificaciones de los productos o cambiando el proceso de producción, de tal manera que implique la generación de efluentes menos contaminantes.
- Segregando determinados efluentes con características especiales y tratándolos por separado antes de ser mezclados con el resto.
- Concentrándolos con el resto.
- Concentrándolos y llevándolos a una planta centralizada de tratamiento de residuos.

Los procesos y tecnologías de que se dispone en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos. Las técnicas de tratamiento de residuos en agua que se usan con más frecuencia en la actualidad se pueden dividir en los siguientes grupos generales:

- Tratamientos naturales: Estos sistemas de tratamiento no suelen ser muy utilizados en el caso de aguas residuales industriales debido a que requieren unas condiciones de contaminación muy específicas, debiendo tener los vertidos de partida unas condiciones de contaminación muy específicas, debiendo tener los vertidos de partida unas condiciones comparables a los urbanos. Sin embargo son muy utilizados debido a su bajo coste y su naturaleza ecológica. Entre ellos están el Filtro Verde y el Lagunaje.
- Tratamientos primarios: Se incluyen en este grupo aquellos procesos o conjunto de procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Se suelen incluir procesos como: la decantación, homogeneización, cribado o filtrado, coagulación-floculación, precipitación y neutralización.



Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- Tratamientos secundarios: Fundamentalmente consisten en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en dos grandes grupos: los procesos Aerobios y Anaerobios.
- Tratamientos terciarios: Tradicionalmente se han considerado tratamientos terciarios como procesos de afino para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Además, los tratamientos terciarios a utilizar dependían mucho del uso posterior que iba a hacer del agua ya depurada. Sin embargo en la actualidad esto ya no es así y los tratamientos terciarios se han generalizado y, en el caso de las aguas con contaminantes industriales, muchas veces es el único que se realiza ya que se trata, normalmente, de eliminar contaminantes muy específicos. Se suelen incluir procesos como: adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, procesos con membranas, electrodiálisis, “stripping”, desinfección, procesos convencionales de oxidación y **Procesos de Oxidación Avanzada**.

En aguas urbanas, se suele utilizar únicamente los tratamientos primarios y secundarios, con los que se logra reducir en gran medida la contaminación de los efluentes, pero con los cuales generalmente no se cumple la normativa vigente, cada vez más estricta, como se ha comentado anteriormente. La tendencia es hacia la utilización cada vez mayor de tratamientos terciarios, tanto para cumplir la normativa, como para lograr un reciclado cada vez mayor del agua utilizada, que es el gran objetivo del futuro.

Las técnicas de tratamiento biológico están muy bien instauradas y son relativamente baratas, pero estos métodos biológicos son muy susceptibles a los plaguicidas, ya que pueden resultar tóxicos para los microorganismos y por tanto resulta imposible su biodegradación. Ha sido observado frecuentemente que los contaminantes que no son susceptibles de tratamiento biológico pueden caracterizarse también por una alta estabilidad y/o por una extrema dificultad para ser mineralizados totalmente. En estos casos, como en el que nos ocupa, es necesario adoptar sistemas reactivos mucho más efectivos que los adoptados en los procesos de purificación convencionales. La alternativa que presenta el uso del “air stripping” y de la adsorción en carbón activo granulado, que meramente transfieren de un medio a otro los compuestos tóxicos, no es una solución a largo plazo. La incineración, como ya se ha comentado, no es una solución aceptable.



Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La fotólisis directa normalmente no es una opción debido a su baja eficiencia cuántica para la mayoría de los plaguicidas.

Este proyecto está enfocado en una tecnología que podría ayudar a solucionar los problemas de tratamiento de estos compuestos no biodegradables y tóxicos. Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos, que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad.

1.4.-OBJETIVOS DEL PROYECTO

- Comparación y puesta al día de las dos tecnologías más relevantes de tratamientos de oxidación avanzada que existen en la actualidad: la fotodegradación en fase homogénea y heterogénea.
- Estudio del proceso fotofenton como ejemplo de fotocatalisis en fase homogénea, utilizando el ión $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ como catalizador.
- Estudio de la fotodegradación en fase heterogénea, utilizando el TiO_2 como catalizador.
- Ventajas e inconvenientes y comparativa de ambos procesos.
- Análisis de trabajos previos publicados de cada proceso.
- Realizar un diseño del circuito hidráulico necesario para cada proceso
- Estimación del presupuesto para una planta piloto a escala de laboratorio de cada uno de los procesos de fotodegradación que se definen en el proyecto, utilizando datos y precios reales.

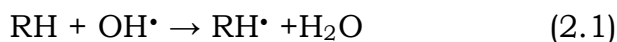


CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Son aquellos procesos de tratamiento terciario que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes. Comúnmente se denominan AOPs (advanced oxidation process).

Entre los AOPs, aquellos que producen radicales hidroxilos (OH^\bullet) son los que tienen más éxito, ya que esta especie es fuertemente oxidante (Potencial de oxidación 2,8V). Estos radicales al ser agentes oxidantes muy enérgicos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno (reacción 1) o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres (R^\bullet). Estos reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante. Igualmente, los radicales hidroxilos pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno. El radical libre HO_2^\bullet y su conjugado $\text{O}_2^{\bullet-}$ con frecuencia están también involucrados en los procesos de degradación, pero estos radicales son mucho menos reactivos que los radicales OH^\bullet .



En definitiva, las características más positivas de los AOPs pueden resumirse en las siguientes:

- Capacidad para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc.
- Reactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales, que sí pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación hasta sus últimas consecuencias.

El principal inconveniente de los AOPs es su elevado coste por el uso de reactivos caros (p.ej. H_2O_2) y/o el elevado consumo energético

(lámparas para generar radiación UV) y es obvio que nunca deben utilizarse como alternativa a tratamientos más económicos, como la biodegradación. Otro aspecto importante relacionado con los AOPs es su aplicabilidad en función del contenido orgánico de las aguas, expresado como DQO (Demanda Química de Oxígeno). Únicamente aguas residuales con un contenido orgánico inferior a algunos gramos por litro de DQO pueden ser susceptibles de ser tratadas mediante esas tecnologías, debido fundamentalmente al elevado coste de reactivos y/o energía, así como a razones de índole cinético (adsorción en catalizador, absorción de luz, consumo de oxígeno durante la oxidación, etc.). Aguas con contenidos mayores deberían ser tratadas mediante otras técnicas como la oxidación húmeda y/o la incineración. (Ver figura 2.1).

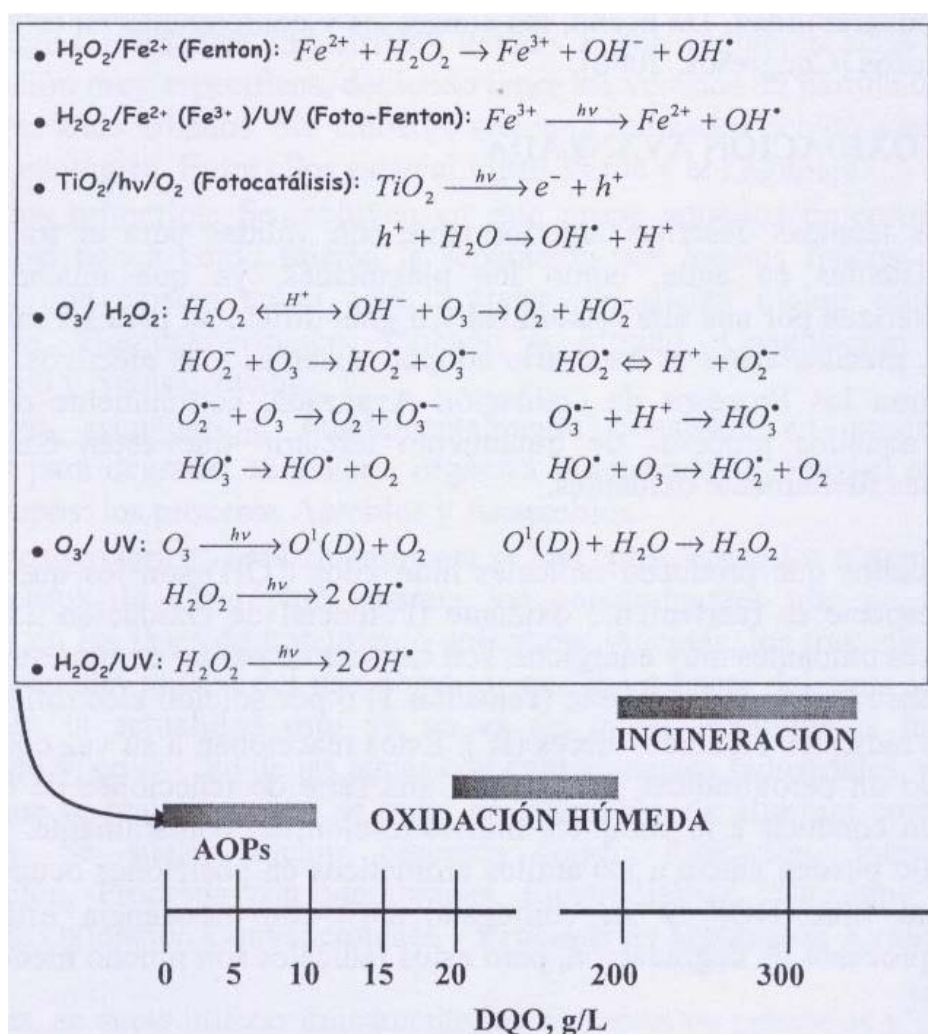


Figura 2.1 Procesos de Oxidación avanzada más habituales e idoneidad de los mismos para el tratamiento de aguas en función de la DQO.



Los métodos fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuánticas denominadas fotones, los cuales han de contener la energía requerida para excitar electrones específicos y formar radicales libres, dando lugar a una serie de reacciones en cadena. Estos radicales libres pueden generarse por transferencia electrónica desde el estado excitado de la molécula orgánica hacia el oxígeno molecular, originándose el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o hacia otros reactivos químicos como el ozono o el peróxido de hidrógeno, en cuyo caso se producen radicales hidroxilo (OH^{\bullet}). Los métodos basados en la acción de la luz utilizan normalmente radiación ultravioleta (UV) debido a la mayor energía de sus fotones como indica la ecuación de Planck (Ec.2.2):

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

Donde E_{λ} es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda (λ) de la radiación; h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. Se deben considerar tres aspectos fundamentales en el momento de analizar la efectividad de un determinado método fotoquímico:

- Capacidad de absorber radiación de la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar.
- Rendimiento cuántico de los mismos.
- Estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación

El rendimiento cuántico (Φ) se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos, existiendo propuestas de métodos de competición y métodos basados en diversos modelos de radiación para su cálculo.

2.2.- PROCESOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN LA LUZ SOLAR

De entre todos los AOPs, aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés, ya que se eliminaría la desventaja que tienen estos procesos del consumo de energía mediante lámparas, ya que éstas son sustituidas por el sol. Estos procesos son la



fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y fotocátalisis homogénea con foto-Fenton. La descontaminación de aguas contaminadas mediante fotocátalisis solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar. Esto no es sólo debido a que es una excepcional demostración de la aplicación de la energía solar a la conservación medioambiental, sino que, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad permite que sea empleada con mezclas complejas de contaminantes.

Se define fotocátalisis solar como la aceleración de una foto reacción química mediante la presencia de un catalizador. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios. El término fotocátalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, que en este caso se trata del catalizador. El concepto de fotocátalisis heterogénea es simple: el uso de un sólido semiconductor (ej: TiO_2 , ZnO , etc.) que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. En el caso de fotocátalisis homogénea el catalizador está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar, también disueltos, por lo que todos los elementos que intervienen en el proceso se encuentran en la misma fase. Por definición, en ambos casos, el catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos. Se describen a continuación los dos procesos fotocatalíticos más importantes, desde el punto de vista de la luz solar.

2.3.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y



aparece en 1976. Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes. En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbra todavía una aplicación concreta. La segunda etapa, de mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua. El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, a finales de los 80, como resultados de extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos hasta entonces, llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos. La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registra una profusión de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. Se obtienen resultados alentadores al estudiar sistemas casi reales, simultáneamente con otros resultados negativos o dudosos, y se genera así mucha confusión en la percepción del público no científico.

La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocatálisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva.

La figura 2.2 muestra el crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con eliminación fotocatalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998.

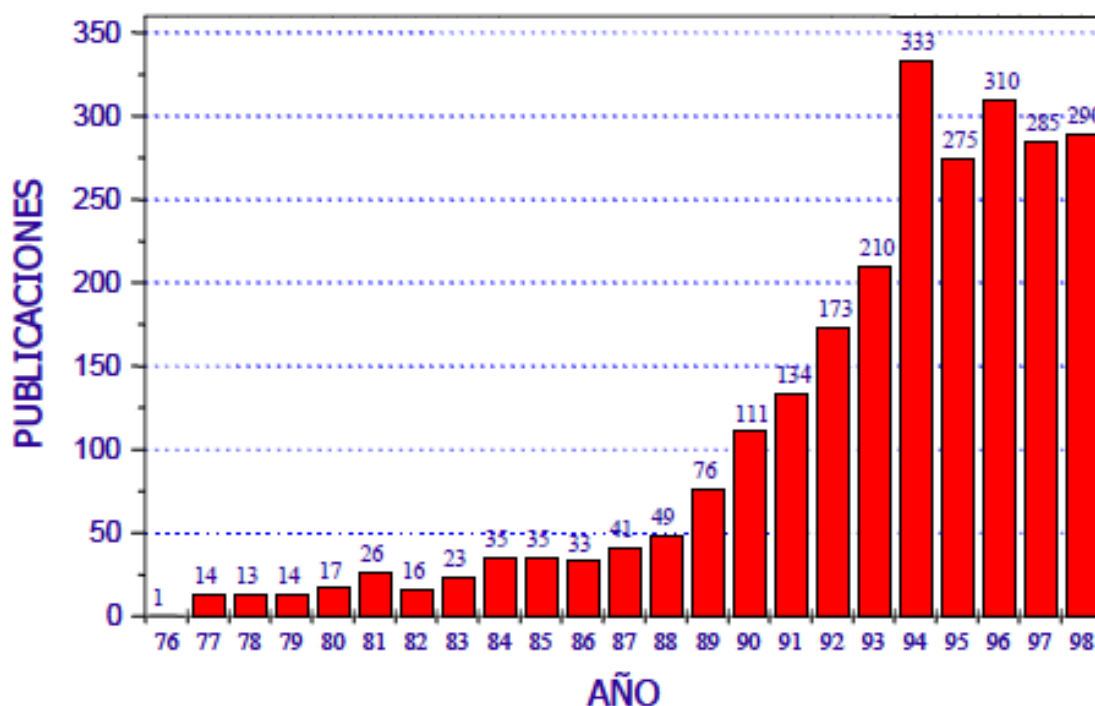


Figura 2.2 Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocátalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998.

Como ya se ha indicado, la fotocátalisis heterogénea pertenece al grupo de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación, conjuntamente con otros procesos basados también en la generación de radicales oxidantes. A su vez, este grupo es sólo una fracción de las herramientas desarrolladas por el hombre para el tratamiento de aguas. Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocátalisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocátalisis con posibilidades de éxito:

- **Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg L⁻¹.**

Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocátalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 gr L⁻¹ (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).



- **Contaminantes no biodegradables.**

Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.

- **Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos.**

Una de las principales ventajas de la fotocatálisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.

- **Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.**

La fotocatálisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos.

La figura 2.3 muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatálisis. En la actualidad, la degradación fotocatalítica de la mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua, ha sido extensamente estudiada. La lista incluye, entre otros muchos, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica.

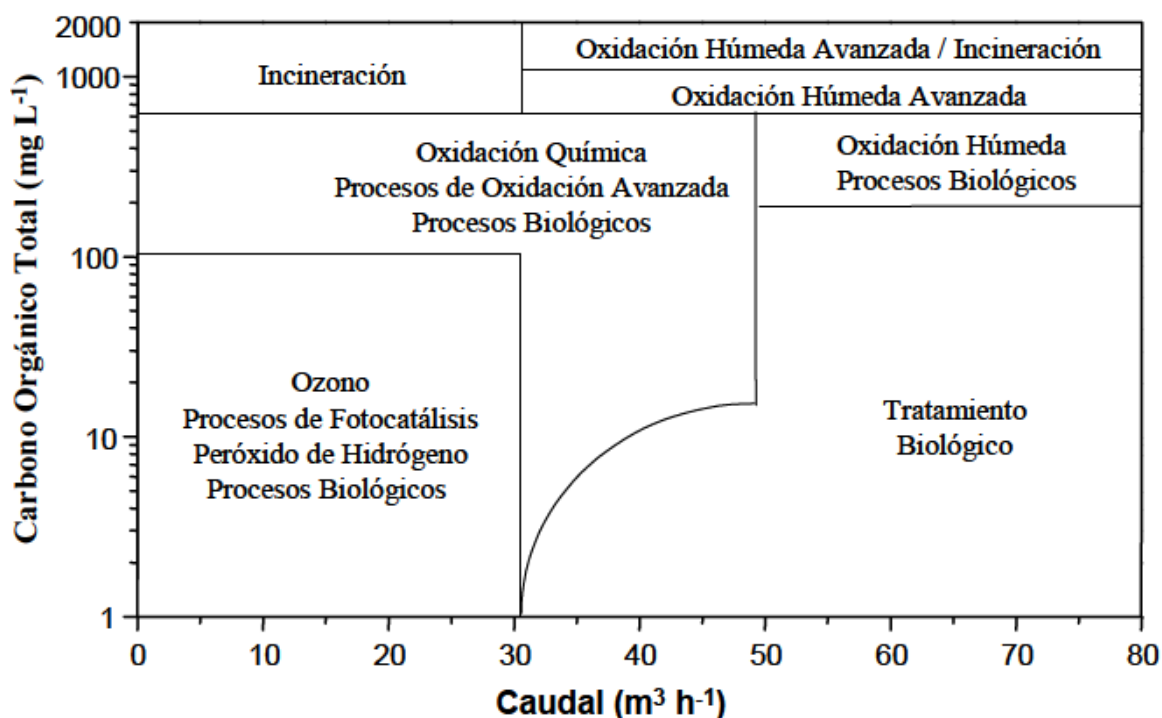


Figura 2.3 Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.

A continuación se explicará el mecanismo de destrucción de contaminantes orgánicos mediante el uso de dióxido de titanio como semiconductor.

En el caso de los procesos donde interviene un sólido semiconductor, el mecanismo de fotorreacción (reacciones 2.3, 2.4 y 2.5) comienza cuando un semiconductor del tipo calcogénico (óxidos como TiO₂, ZnO, ZnO₂, CeO₂, etc., o sulfuros como CdS, ZnS, etc.) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a la separación energética existente entre la banda de valencia y la de conducción (ver figura 2.4). En esta situación, tiene lugar una absorción de esos fotones y la creación en el seno del catalizador de pares electrón-hueco (e⁻ y h⁺), los cuales disocian en foto-electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia.

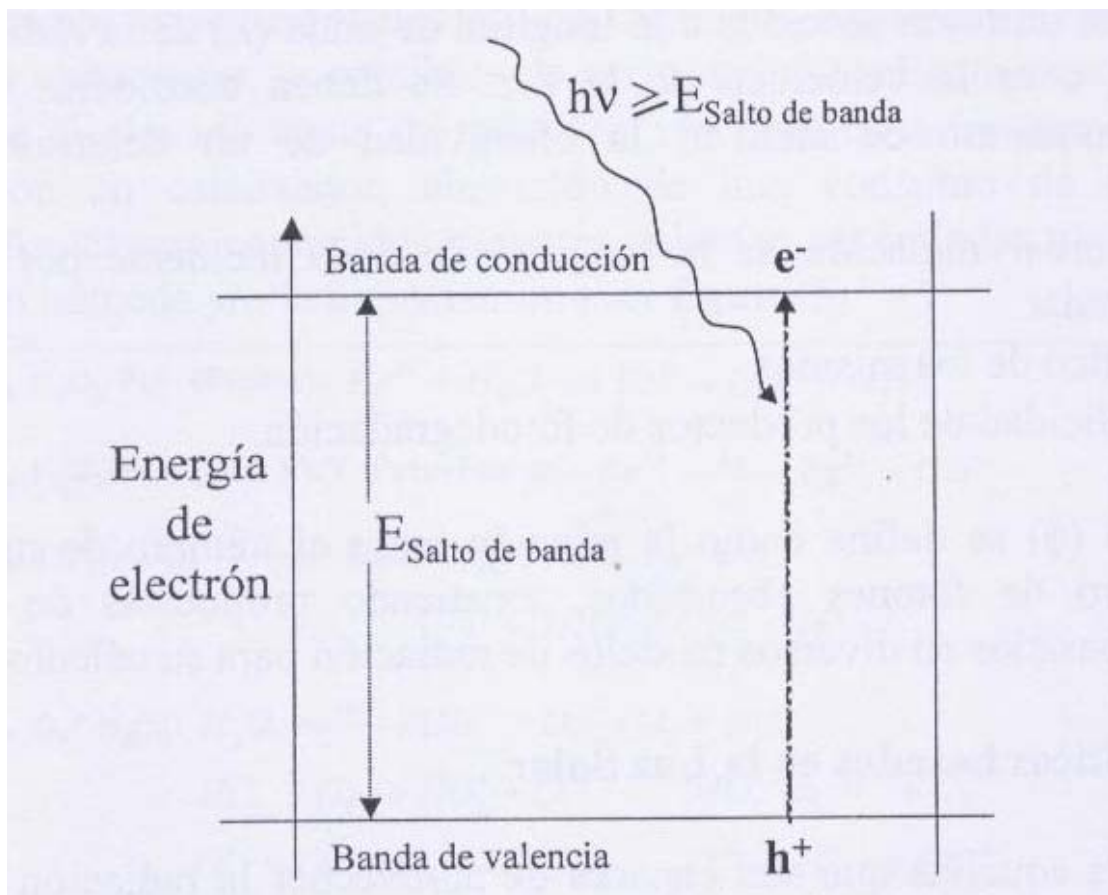
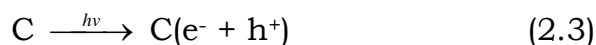


Figura 2.4 Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de fotoexcitación.

Simultáneamente, tiene lugar una adsorción de reactivos y, de acuerdo con el potencial redox (o nivel de energía) del catalizador, un electrón es transferido hacia una molécula aceptora (Ox1) produciendo una reacción de reducción de la misma; al mismo tiempo, un foto-hueco es transferido hacia una molécula donadora (Red2), que se oxidará. Cada ión formado reacciona para formar productos intermedios y finales. El flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado. La excitación fotónica del catalizador aparece como el paso inicial de la activación de la totalidad del sistema catalítico.





Los óxidos y sulfuros metálicos representan una extensa clase de materiales semiconductores capaces de tener aplicaciones fotocatalíticas. En la **tabla 2.1** aparecen relacionados algunos compuestos semiconductores, posibles candidatos a ser utilizados para reacciones fotocatalíticas. La columna final de la tabla indica la longitud de onda (λ) de la radiación capaz de producir el salto de banda (formación del par e^-/h^+) puede calcularse mediante la aplicación de la ecuación de Planck (Ec.2.2), donde E_A es la energía de salto de banda del semiconductor, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. Una partícula de semiconductor es un fotocatalizador ideal para una reacción si se cumplen las siguientes características:

- Los productos formados son los deseados.
- El catalizador permanece inalterado durante el proceso.
- Se generan una cantidad suficiente de pares electrón / hueco.
- La reacción es exotérmica, no almacenándose la energía de los fotones en los productos finales.

Multitud de sustancias semiconductoras han sido probadas para la degradación de compuestos. Sin embargo, el fotocatalizador con el que se han obtenido mejores resultados es el dióxido de titanio (TiO_2). Sólo el ZnO es tan activo como el TiO_2 , pero la gran estabilidad del TiO_2 frente a la acción química y a la fotocorrosión así como su bajo coste e inocuidad, han sido determinantes en la elección de esta sustancia como la más idónea. Además, el TiO_2 tiene la ventaja adicional de poder utilizar radiación UV solar, debido a que la separación energética entre las bandas de valencia y de conducción (ver tabla1), es tal que los fotones con longitud de onda inferior a 387nm tienen energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador.



Tabla 2.1 Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos.

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Otras sustancias semiconductoras (como CdS o GaP) absorben grandes fracciones del espectro solar, pero desafortunadamente, se degradan durante los distintos ciclos catalíticos que ocurren en la fotocatálisis heterogénea. Finalmente, otras sustancias semiconductoras deben ser descartadas por su elevado coste. Al igual que la catálisis heterogénea clásica, el proceso fotocatalítico global puede dividirse en 5 pasos independientes (ver figura 2.5):

1. Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
4. Desorción de los productos.
5. Transferencia de los productos a la fase fluida.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (paso 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación. En este caso la activación (normalmente térmica) es sustituida por una activación fotónica.

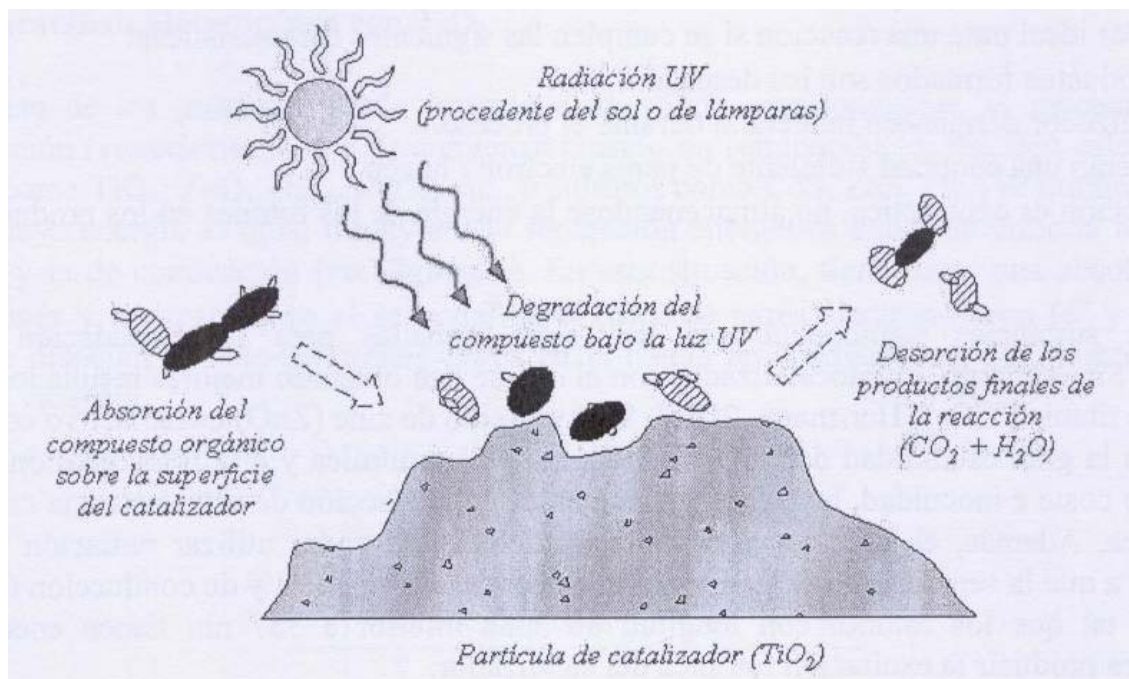


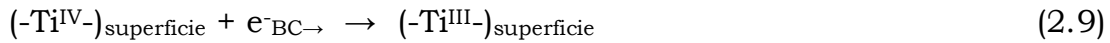
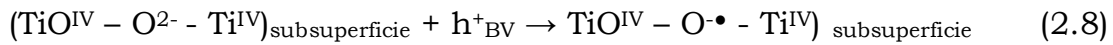
Figura 2.5 Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de dióxido de titanio.

La formación de los distintos radicales, así como otros procesos que pueden tener lugar durante la fotocatalisis mediante el uso de TiO_2 , se pueden explicar mediante las reacciones 2.6 a 2.15. La primera consecuencia, tras la absorción de radiación (UV cercano $\lambda \leq 387\text{nm}$), es la generación de pares e^-/h^+ que se separan entre la banda de valencia y la de conducción (ver reacción 2.6). Ambos migran rápidamente hacia la superficie, donde el h^+ es atrapado por trampas de energía sub-superficial ($\text{Ti}^{\text{IV}} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{\text{IV}}$) y el e^- por trampas superficiales ($-\text{Ti}^{\text{IV}}-$, ver reacciones 2.8 y 2.9), o bien por trampas externas mediante donantes de electrones ($\text{Red}_{2,\text{ads}}$) y captadores de electrones ($\text{Ox}_{1,\text{ads}}$), respectivamente (ver reacciones 2.10 y 2.11). Para impedir la recombinación de los pares generados (ver reacción 2.7), se requiere que Red_2 y Ox_1 estén previamente adsorbidos en la superficie, antes de la excitación del catalizador por la radiación. Si el disolvente es oxidorreductoramente activo (agua) también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO_2 hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales OH^\bullet enlazados en la superficie (ver reacciones 2.12 y 2.13). No obstante, debe remarcarse que incluso los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula (ver reacción 2.7). Para prevenir este proceso el electrón puede ser capturado por

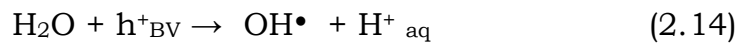


Capítulo II: ESTADO DEL ARTE. FUNDAMENTO TEÓRICO

oxígeno molecular pre-adsorbido formando el radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ (ver reacción 2.14).



En fase acuosa y en presencia de oxígeno disuelto, el agua actúa como elemento reductor (donador de electrones) y las reacciones 2.10 y 2.11 se transforman, respectivamente, en las reacciones 2.14 y 2.15. Como consecuencia, el agua y el oxígeno resultan elementos esenciales en el proceso, no existiendo degradación alguna en su ausencia.



Las evidencias han demostrado que los radicales OH^{\bullet} son los principales causantes de las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos mediante la ruptura progresiva de sus enlaces. Se ha demostrado la descomposición total de compuestos orgánicos simples y complejos (halogenados, derivados de alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos y sustancias aromáticas, etc.) mediante fotocátalisis heterogénea. En compuestos aromáticos, por ejemplo, se produce la

hidroxilación de la parte aromática y sucesivos pasos de oxidación / adición llevan a la apertura del anillo. Los aldehídos y ácidos carboxílicos resultantes son descarboxilados y finalmente producen CO_2 .

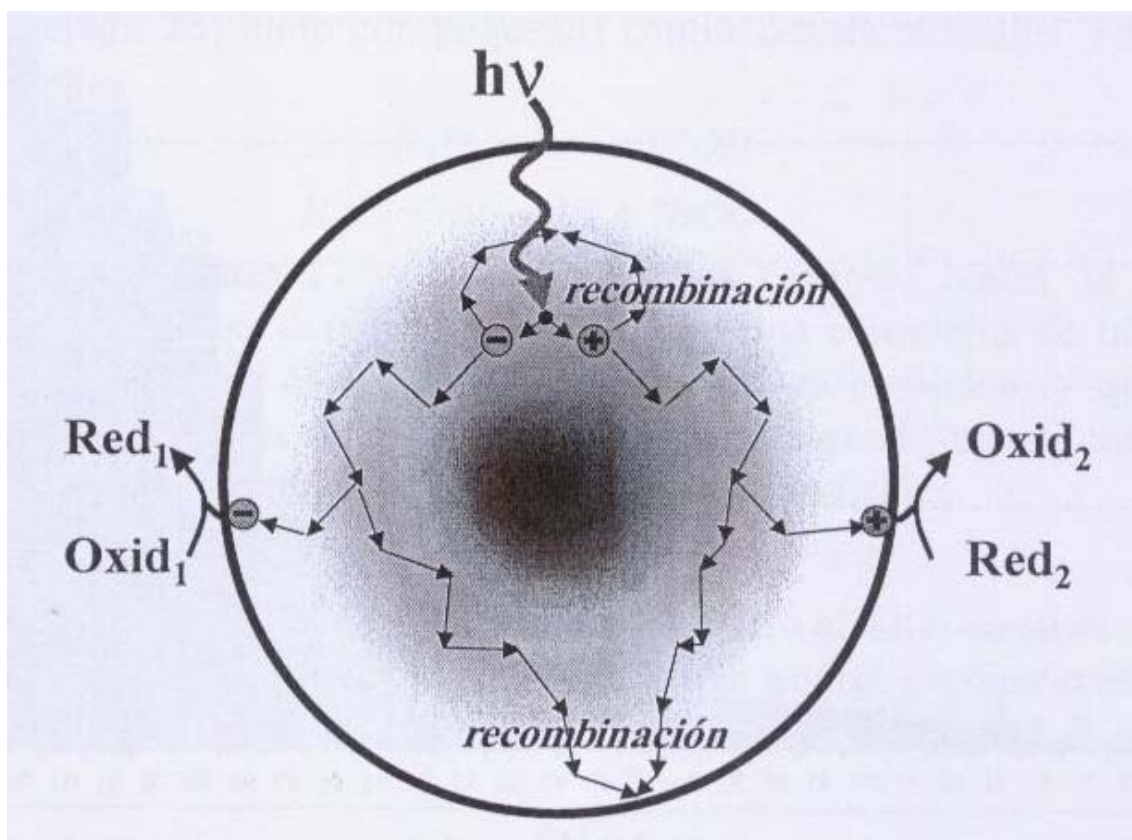
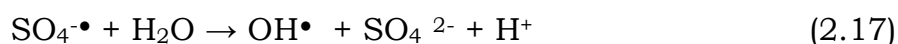
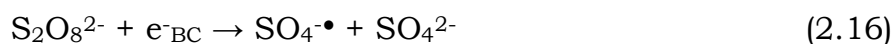


Figura 2.6 Generación y recombinación de un par e^-/h^+ sobre una partícula de TiO_2 .

Cuando los pares e^-/h^+ son generados en una partícula de semiconductor, ambos migran desde el interior de la partícula del semiconductor hacia la superficie. Si los pares son separados lo suficientemente rápido pueden ser usados para reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador. No obstante, el principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación e^-/h^+ (ver figura 2.6) y la potenciación, en la interfase semiconductor/ electrolito, de la transferencia electrónica para “capturar” los electrones y/o huecos fotogenerados y hacerlos reaccionar con las especies en disolución.



Una forma de potenciar el proceso es introduciendo reactivos que actúen como “captadores de electrones”, de manera que se reduzca la posibilidad de recombinación de los huecos y electrones generados antes de que estos den lugar al proceso de oxidación – reducción. Existen, y se han ensayado, multitud de reactivos con este fin, pero uno de ellos resulta particularmente interesante; es el caso del persulfato, cuya adición al proceso puede mejorar significativamente el rendimiento del sistema. El sistema fotocatalítico “mejorado” con TiO_2 -persulfato está basado en las **reacciones 2.16 y 2.17**, además de las anteriores reacciones 6 a 15. Como puede apreciarse, este sistema presenta la ventaja de producir radicales hidroxilo adicionales, además de radicales sulfato, al mismo tiempo que aumenta el rendimiento de la **reacción 2.15** al mantener los h_{BV}^+ separados de los e_{BC}^- mediante la **reacción 2.16**.



VENTAJAS DEL PROCESO

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inócuos. En el caso de sustancias orgánicas los subproductos que se obtienen son agua, CO_2 y simples ácidos inorgánicos. Otros procesos como el arrastre mediante aire o el carbón activo granular, tecnologías ambas bastante usadas, no constituyen ningún tipo de tratamiento real en sí, ya que su objeto es eliminar los contaminantes presentes en un determinado medio para transferirlos a otro.
- El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica incluidas mezclas complejas. En este sentido es capaz de descomponer incluso sustancias difíciles o peligrosamente tratables por otros métodos como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, etc.
- La reacción también funciona en el caso de metales pesados, siendo posible reducir metales como el cromo, mercurio, etc, a un estado en el cual su toxicidad se ve sustancialmente reducida.

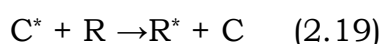
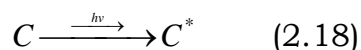


- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en el que se encuentran disueltas.
- El aporte de energía necesario es muy pequeño pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80°C sin que su variación apenas le afecte. Esta energía puede proceder además de una fuente limpia y abundante como es el sol.
- El proceso puede realizarse en combinación con cualquier otro como podría ser el caso del biológico. En este sentido existen algunos compuestos que no son susceptibles de ser degradados por bacterias y el tratamiento fotoquímico podría degradar el compuesto original hacia otro para ser atacado por microorganismos.

2.4.- FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA. EL PROCESO FOTOFENTON

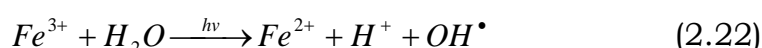
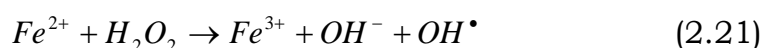
Como ya hemos mencionado antes, se define fotocátalisis homogénea como la reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador que está disuelto en agua. En este proyecto nos centraremos en el proceso foto-fenton, como ejemplo de fotocátalisis homogénea. En este proceso, el catalizador es el ión de hierro, que estará disuelto en el agua.

En el caso de los procesos fotocatalíticos en fase homogénea (ver reacciones 2.18, 2.19 y 2.20), la interacción de especies capaces de absorber fotones (complejos de metales de transición, colorantes orgánicos, etc.), un sustrato o reactivo (ejemplo: el contaminante) y luz pueden también conducir a la modificación química del sustrato. La especie capaz de absorber fotones (C) es activada a través de la luz a un estado de excitación (C^{*}). La interacción posterior con el reactivo (R) lleva a este a un estado excitado (R^{*}) que acelera el proceso hasta la obtención de los productos finales (P).





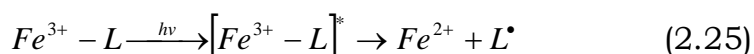
El reactivo de Fenton (descrito por H.J.H. Fenton a finales del siglo XIX) consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona una importante fuente de radicales hidroxilo (reacción 21). Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos. Por otra parte, las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/Visible, llamándose entonces proceso o método foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ion Fe^{2+} oxidado a Fe^{3+} en la reacción Fenton (ver reacción 2.21) se reduce de nuevo a Fe^{2+} por acción de la radiación (ver reacción 2.22), con lo que se tiene ya un proceso fotocatalítico. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.



El hecho de que esta reacción genera radicales hidroxilos ha sido probado químicamente. Se observó también que el ión férrico acelera la foto-descomposición del peróxido de hidrógeno ya que la fotólisis directa de soluciones ácidas de H_2O_2 da radicales OH^\bullet como fotoproducto primario (ver reacción 2.23) junto con pequeñas cantidades de radicales OOH^\bullet (ver reacción 2.24).



Por otro lado, las reacciones 2.21 y 2.22 describen los procesos reales de una manera muy simple. Una descripción más detallada involucra a varios complejos de hierro (los posibles ligandos L son OH^- , H_2O , HO_2 , HSO_3^{2-} , Cl^- , carboxilatos,...) que, cuando están excitadas, exhiben transiciones de transferencia de carga ligando-metal, como se describe en la reacción 25, alcanzando la producción de los deseados radicales.



La principal ventaja del proceso Foto-Fenton con respecto al TiO_2 es su mayor sensibilidad a la luz de hasta una longitud de onda de 580 nm, lo que podría suponer más aprovechamiento de la energía solar que con el proceso mediante TiO_2 (ver figura 2.7).

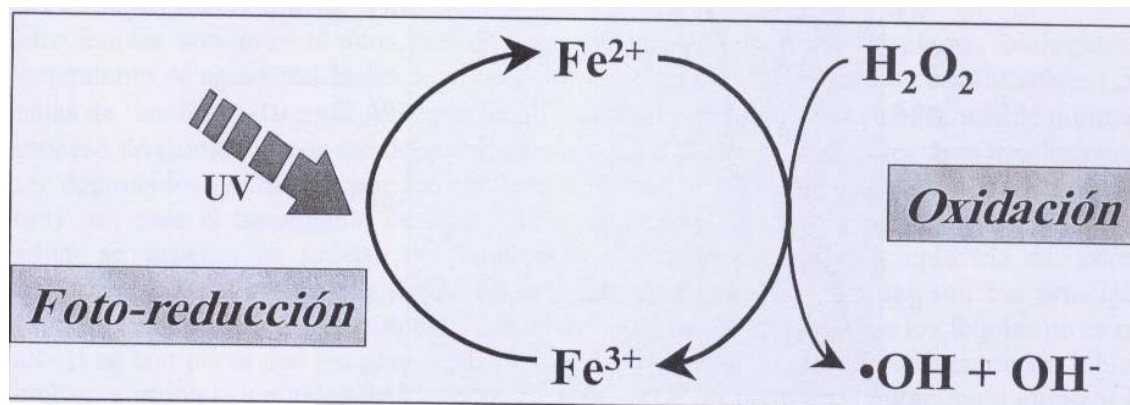


Figura 2.7 Esquema del ciclo de la reacción de Foto-Fenton.

Otra ventaja del proceso de Foto-Fenton es que la profundidad de penetración de la luz es grande. El catalizador está en disolución permitiendo la penetración de la luz en función de la concentración del hierro añadido. En el caso del TiO_2 , al ser un sólido en suspensión, la transferencia de luz en el seno de la reacción es muy compleja y a menudo se convierte en limitante al diseñar reactores fotocatalíticos. En el caso de foto-Fenton, los reactores se pueden diseñar con más libertad, ajustándose después la concentración de hierro a aquella que permite una mayor absorción de la luz, en función del diámetro interno del fotorreactor. Es necesario remarcar que la concentración correcta de TiO_2 , para un fotorreactor determinado, no sólo es función de su diámetro sino del pH (que afecta fundamentalmente a la aglomeración de partículas), de la fuerza iónica del agua (también relacionada con la aglomeración de partículas), de la velocidad de agitación del reactor, de la intensidad de iluminación (aspecto especialmente complicado en el caso de motorreactores solares, por la variación de ésta), etc. Todo esto ha hecho que en muchos de los trabajos publicados, uno de los parámetros a optimizar en cada caso haya sido la concentración del catalizador. Sin embargo, en el caso del foto-Fenton, todo esto es mucho más sencillo, pudiéndose controlar la absorción de luz mediante el ajuste correcto de la concentración de hierro. Además, como la solución es homogénea, el contacto entre el contaminante y el agente oxidante es mejor. Las principales desventajas son el bajo pH requerido (menor que 3, para evitar la precipitación de hidróxidos de hierro) y la necesidad de separar el hierro después de concluida la reacción.

Ha sido demostrado que mediante foto-Fenton se pueden destruir fenoles, fenoles clorados y plaguicidas en medio acuoso, así como reducir la demanda química de oxígeno (DQO) en diferentes aguas

residuales. Este método se ha ensayado satisfactoriamente para el tratamiento de aguas residuales, contaminadas con contaminantes fenólicos, colorantes, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos nitrogenados y para la degradación de plaguicidas disueltos en agua. En general, la degradación de la mayoría de contaminantes es muy similar con ambos procesos fotocatalíticos (TiO_2 y Foto-Fenton), variando solamente el tiempo necesario de exposición a la iluminación en función de la distinta resistencia de cada sustancia a la degradación.

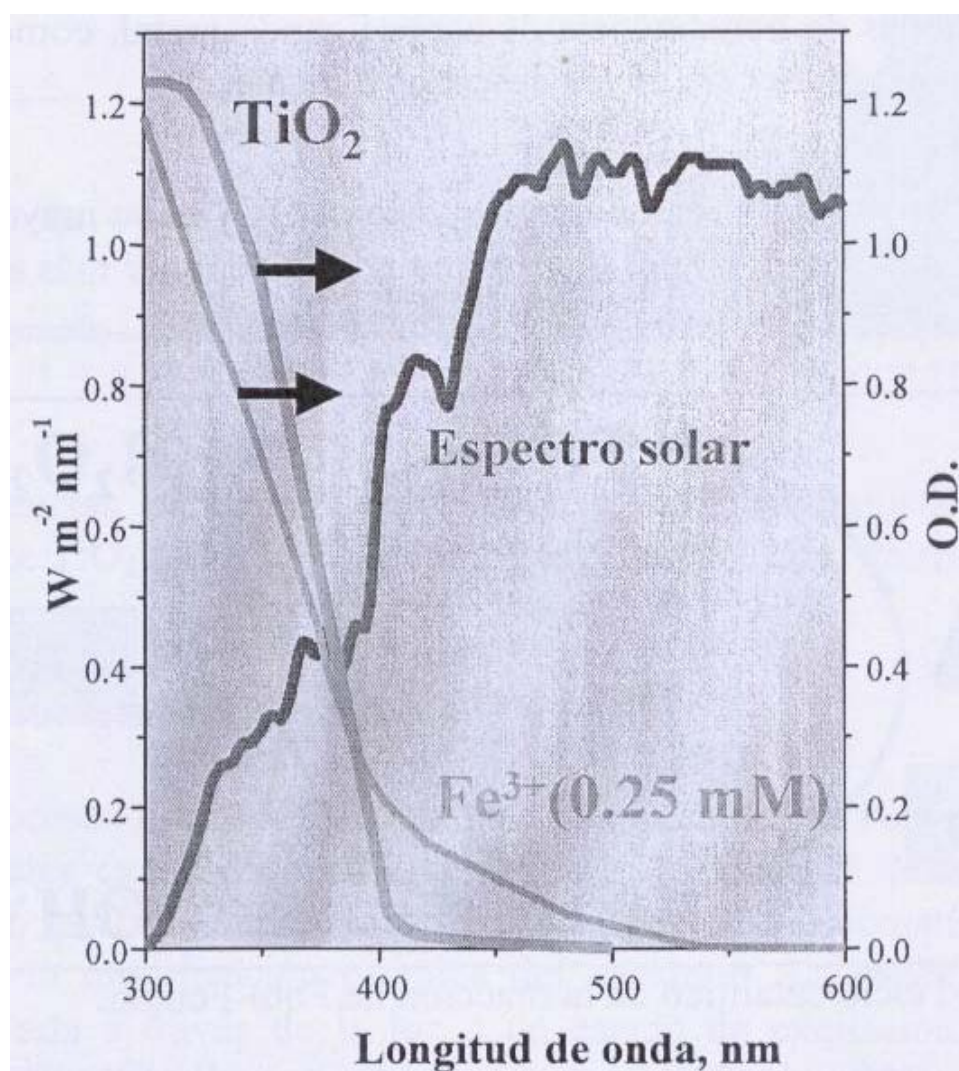


Figura 2.8 Espectro de la irradiación solar comparado con los espectros de absorción de una solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,25mM Fe) y una suspensión de TiO_2 (50 mg/l). O.D.: densidad óptica de muestras de 1 cm de espesor.



2.5.- DESTRUCCIÓN DE CONTAMINANTES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS

Aunque estos procesos fueron considerados, a principios de los años 90, como una especie de técnica universal para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua, una profusión de resultados contradictorios posteriores ha llevado a una percepción más conservadora sobre las posibilidades reales de aplicación de este tipo de tecnologías y procesos, percepción que es enfocada ahora hacia aplicaciones más concretas y específicas. Dentro de este contexto, el tratamiento de aguas residuales industriales, aunque difícil de desarrollar debido a que el bajo rendimiento en la generación de radicales hidroxilo y la cinética lenta del proceso pueden suponer una importante limitación a la viabilidad económica del proceso, parece uno de los campos más prometedores de aplicación de este tipo de tecnologías. Desde este punto de vista de aplicaciones, la única regla general es que no hay regla, ya que cada agua residual puede ser completamente diferente de cualquier otra. Como consecuencia, siempre resulta necesario un estudio de viabilidad para valorar el posible tratamiento de un contaminante determinado y para optimizar la mejor opción para cada problemática. Se proponen los siguientes indicadores para ayudar a identificar aplicaciones potenciales que puedan resultar factibles:

- Contaminantes orgánicos que aparecen en concentraciones máximas de varios cientos de mg/l. Esto está relacionado con la absorción de luz en la disolución, adsorción de los contaminantes en la superficie del catalizador, aumento de la fuerza iónica al mineralizarse el contaminante, producción de carbonatos (procedentes de la mineralización) que son consumidores de radicales hidroxilo, etc.
- Contaminantes no biodegradables. Cuando son factibles, los tratamientos biológicos son siempre los procesos más económicos. Por lo tanto, sólo cuando los contaminantes son persistentes, los procesos fotocatalíticos tienen sentido.
- Contaminantes normalmente conflictivos presentes dentro de mezclas complejas de compuestos orgánicos. Una de las principales ventajas de la fotocatalisis solar es que es un proceso no selectivo, lo que permite que contaminantes no biodegradables puedan ser tratados dentro de aguas residuales en las que aparecen otros muchos compuestos



orgánicos. Los contaminantes peligrosos aparecen dentro de mezclas complejas y en concentraciones susceptibles para los tratamientos fotocatalíticos.

Se pondrá énfasis en las aplicaciones de las tecnologías que aprovechan la luz solar para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes no biodegradables; en este caso, los tratamientos biológicos no son viables.

La capacidad de tratamiento con esta tecnología es linealmente dependiente del flujo energético, y su aplicación se considera que normalmente va a estar en el rango de varias decenas hasta varios cientos de m³ por día. En el caso de usar radiación solar, solo se podrán tratar aquellos residuos que se adapten a un modo de recirculación con cargas discontinuas, lo que significa que el tratamiento debe ser independiente del proceso de generación de agua residual. Dentro de este marco, el proceso de fotocatálisis puede ser aplicado, entre otros, al tratamiento de los siguientes contaminantes en agua.

2.5.1.- Compuestos fenólicos

Los fenoles son muy tóxicos, siendo su concentración máxima en plantas biológicas de tratamiento de aguas residuales en el rango de decenas de mg/l. Incluso concentraciones muy bajas de fenoles (1-10 µg/L) en agua potable produce un olor y sabor desagradable durante el proceso de cloración, por eso debe evitarse cualquier descarga de fenoles. Los fenoles pueden ser degradados fácilmente por fotocatálisis, así pues la tecnología de detoxificación solar es muy útil para el tratamiento de agua conteniendo este tipo de contaminantes. Este tipo de aguas se generan en plantas de tratamiento de madera, papeleras, industria del corcho, bodegas (procedentes del prensado de la uva), almazaras (los fenoles son los principales causantes del poder contaminante del alpechín). Aunque la toxicidad de los fenoles no es muy alta si se comparan con los plaguicidas o metales pesados, su elevada concentración inhibe e incluso elimina la actividad de los lechos activados de las plantas de tratamiento municipales. La figura 2.9 muestra un ensayo de degradación (mediante foto-Fenton en CPCs) llevado a cabo con una mezcla de diferentes fenoles de los encontrados habitualmente en alpechín.

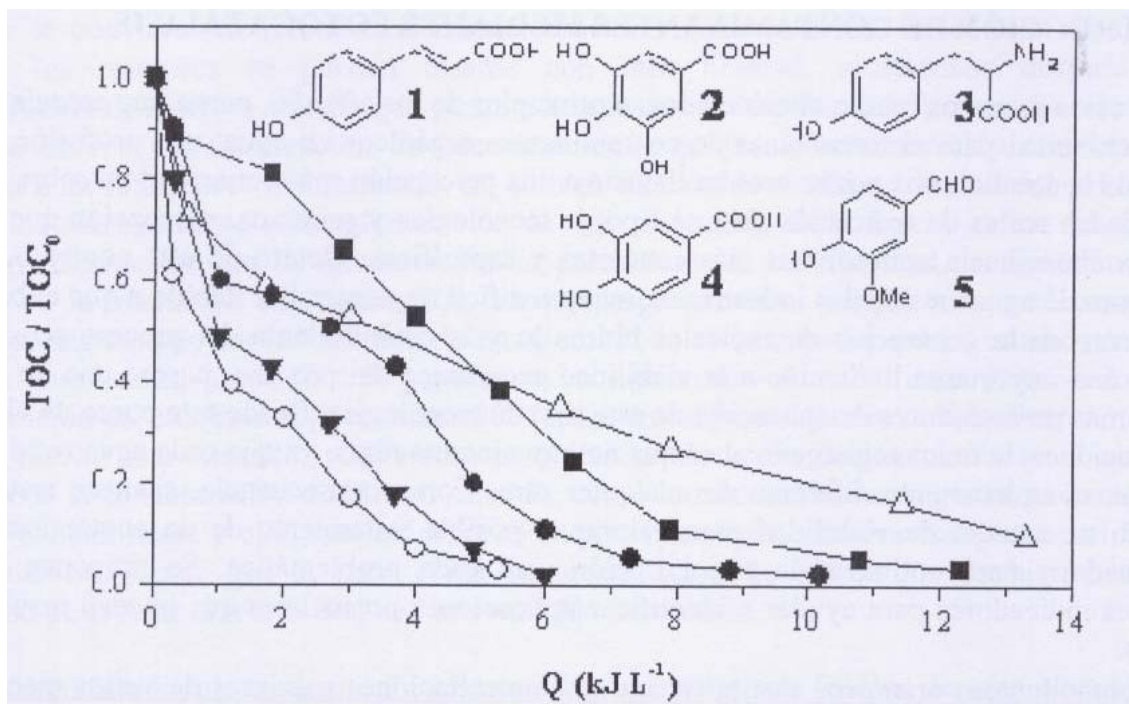


Figura 2.9 Degradación de diferentes fenoles mediante Foto-Fenton (Fe 0.2 mM) ■ (1) Ácido cumárico, ○ (2) Ácido gálico, Δ (3) L-tirosina, ▼ (4) Ác. Protocatecico, ● (5) Vainilina.

Esto es así para los fenoles, pero el problema se agrava en el caso de los clorofenoles. Entre ellos uno de los más tóxicos y peligrosos es el pentaclorofenol, que fue introducido en los años treinta como conservante de la madera después de ser talada. Se usa también para una gran variedad de aplicaciones en la industria y en la agricultura (fungicida, bactericida, alguicida, herbicida, insecticida, etc.). Aunque su nivel de uso ha ido decreciendo progresivamente, su producción hasta hace pocos años se contaba en decenas de miles de toneladas/año. Su utilización se debe a su toxicidad para con los microorganismos, plantas e invertebrados dañinos para los productos que se pretende preservar. Su nivel de toxicidad puede considerarse elevado. Residuos de PCP se han detectado tanto en el hombre como en el medio ambiente que ha estado en contacto con el producto. En agua se han alcanzado niveles muy elevados (25-150 de mg/L) en los efluentes de industrias madereras y es muy habitual la detección de cantidades mesurables (0,1-0,7 $\mu\text{g/L}$) en aguas de consumo humano. Así mismo, se sabe que el PCP es un compuesto tóxico para muchas de las bacterias utilizadas en la depuración de aguas residuales mediante tratamiento biológico y, por tanto, puede impedir el correcto

funcionamiento de estos procesos. La figura 2.10 muestra un ensayo de degradación llevado a cabo con 3 clorofenoles en CPCs y utilizando en este caso TiO_2 (200 mg/L).

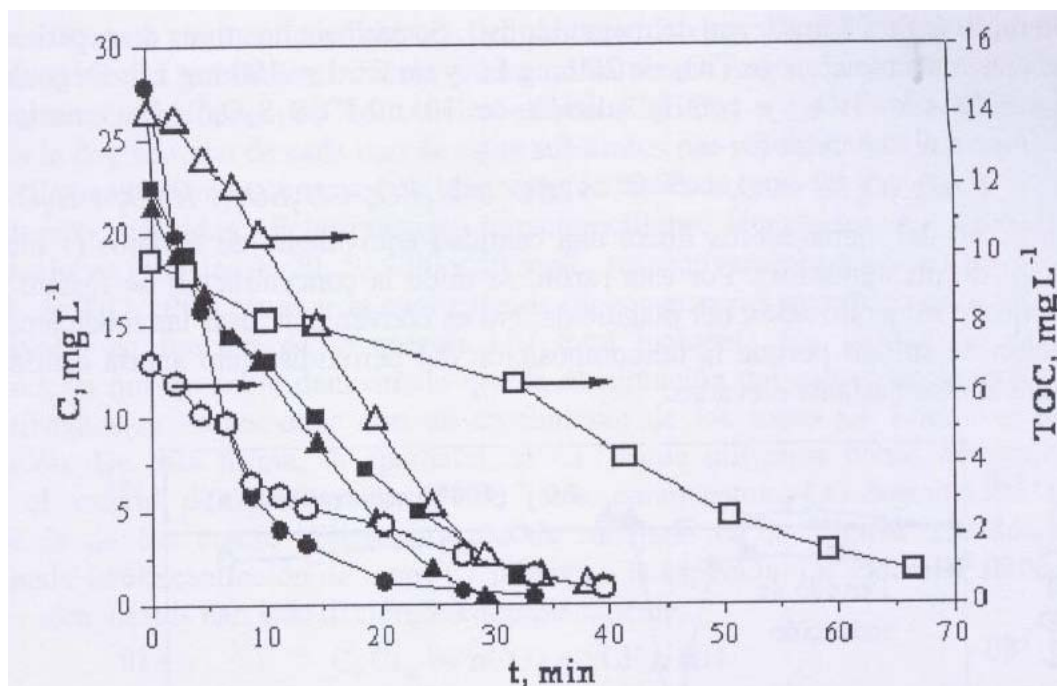


Figura 2.10 Degradación de diferentes clorofenoles mediante fotocatalisis heterogénea (TiO_2 200mg/L). 4- clorofenol (\blacktriangle), 2,4-diclorofenol (\blacksquare) y pentaclorofenol (\bullet). El eje derecho muestra el comportamiento del TOC (mineralización) de dichos compuestos (símbolos huecos).

2.5.2.- Plaguicidas

El grupo de los plaguicidas, comprende una gran gama de sustancias químicas. Algunos de ellos son solubles en agua, otros se usan en suspensión, disueltos en compuestos orgánicos, en polvo, etc. No obstante, la mayoría de ellos se disuelven, suspenden o emulsifican en agua antes de aplicarse y la cantidad de agua residual que producen varía mucho dependiendo de la naturaleza y el manipulado que se hace en los diferentes procesos, como el enjuagado y limpieza de los tanques de los equipos de pulverización, vertido de los sobrantes de las aplicaciones, reciclado de los envases, etc.

Esta familia comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en agricultura. La mayoría de ellos están disueltos, suspendidos o emulsionados en agua antes de pulverizar y la



cantidad de residuos generados varía enormemente dependiendo del manejo y del proceso (limpieza y enjuague del equipo de pulverización, modo de disposición del caldo de pulverización sobrante, reciclado de botellas de plástico, etc.). La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocatalisis porque generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones multicomponentes muy diluidas (concentración típica inferior a los 1000 mg/l), en pequeños volúmenes que pueden recircularse

La destrucción de plaguicidas residuales se ha mostrado como uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de descontaminación solar. Esta técnica puede calificarse de “omnívora”; ya que puede tratar disoluciones de baja concentración de compuestos puros o suspensiones de formulaciones comerciales multicomponentes. Además de la gran cantidad de residuos provenientes de las factorías que producen los ingredientes activos y, especialmente de las factorías donde los componentes activos y otros compuestos del formulado son almacenados, mezclados, y envasados.

2.5.3.- Disolventes halogenados

Los compuestos halogenados son sustancias que aparecen en muchas aguas residuales de la industria química, papelera, de limpieza de superficies, farmacéutica, de carrocerías de coches, textil, etc. Y una creciente preocupación sobre las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y regulaciones medioambientales están forzando a las industrias a controlar las emisiones de VOC. Aplicaciones fotoquímicas potenciales son el tratamiento de aguas contaminadas procedentes de torres de lavado que controlan las emisiones de VOCs. Otras fuentes de residuos halogenados son las fábricas de fabricación de halocompuestos. El residuo puede considerarse como un bajo porcentaje de la producción total, disuelto a 100-200 mg/L.

Un ejemplo podría ser las fábricas de producción de PVC. Cada tonelada de PVC producida origina 2.5 m³ de agua contaminada con cadenas de polímeros o monómeros de PVC.

En este caso, para evaluar la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítica, se han seleccionado como sustratos modelo cuatro disolventes organoclorados: diclorometano (CH₂Cl₂), tetracloroetileno (C₂Cl₄), tricloroetileno (C₂HCl₃) y cloroformo (CHCl₃). Se

ha estudiado la degradación de cada uno de estos substratos por separado y de una mezcla de los mismos. Se realizaron los ensayos de degradación de cada uno de los cuatro compuestos organoclorados elegidos, diclorometano, tetracloroetileno, cloroformo y tricloroetileno, a concentraciones iniciales de 20, 50, 200 y 50 mg/L, respectivamente usando como catalizador 200mg/L de TiO_2 . Para estudiar la evolución de dichos ensayos se midió la concentración de iones cloruro en función de la energía UV total incidente por unidad de volumen de disolución; ya que se había demostrado que la disminución del contenido orgánico total en dichos sistemas se corresponde con un crecimiento de los iones Cl^- liberados durante la degradación. De esta forma, la aparición del Cl^- puede utilizarse como herramienta para evaluar el estado de la degradación de tales compuestos. La degradación mediante fotocátalisis de los cuatro compuestos queda reflejada en la figura 2.11, donde se ha representado la concentración de iones Cl^- relativa a la esperada. De todo ello se deduce que todos los compuestos han sido decolorados completamente.

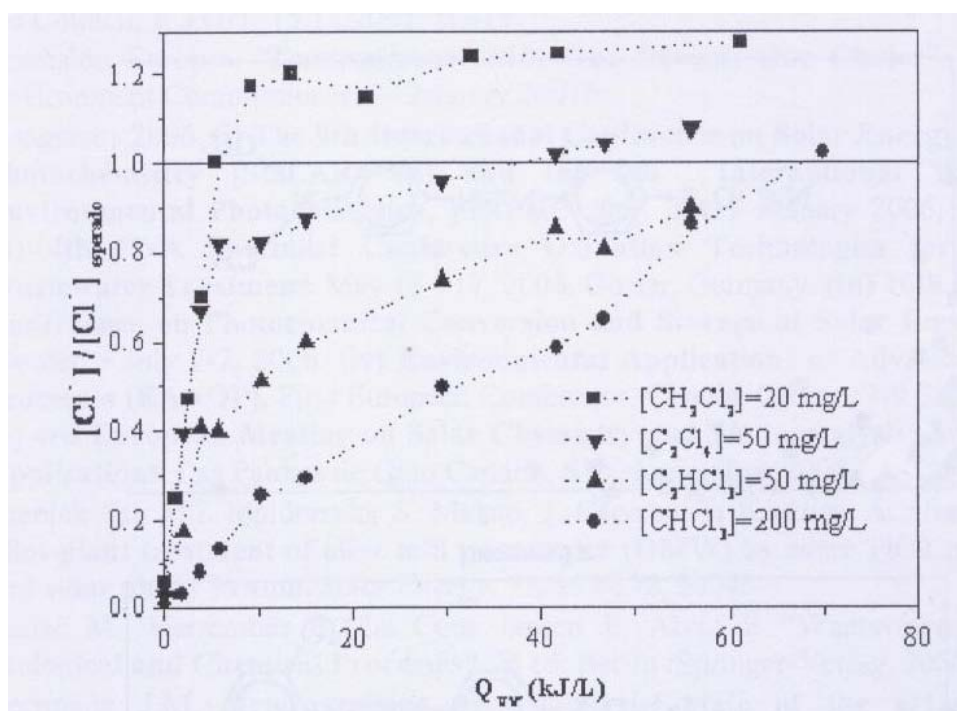
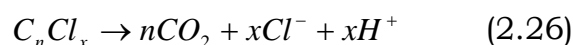


Figura 2.11 Degradación de diclorometano (20mg/L), tetracloroetileno (50 mg/L), cloroformo (200 mg/L), y tricloroetileno (20 mg/L) en la planta piloto.



2.5.4.- Colorantes

Los procesos textiles constan de varias etapas dónde se utiliza gran cantidad de agua de buena calidad. Estas industrias utilizan más de treinta mil compuestos diferentes, de los cuales más de diez mil son colorantes. Como consecuencia, los colorantes conjuntamente con otros compuestos como detergentes, agentes quelantes, reguladores de pH, densificadores, son habituales en las aguas residuales de estas industrias. De acuerdo las limitaciones impuestas por la legislación vigente esta agua son tratadas mediante procedimientos físico-químicos o, más habitualmente, mediante tratamiento biológico mediante fangos activados antes de ser vertidas en el medioambiente. El tratamiento del colorante, sin embargo, supone un grave problema en estos procesos. Entre los colorantes, los azoicos son los más comunes (60- 70%), y son difícilmente oxidables mediante procedimientos aeróbicos.

Para disminuir las necesidades de agua limpia, el reuso del agua se está imponiendo en las industrias textiles, pero la calidad del agua necesaria para los procesos de coloración es muy elevada y los métodos de tratamiento son más exigentes que para ser vertida. Entre los métodos de purificación, aquellos basados en oxidación están entre los más prometedores. Son muy efectivos en la destrucción de los grupos cromóforos, haciendo desaparecer el color que es el parámetro fundamental para permitir el reuso del agua. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) del colorante no es a menudo alcanzable utilizando los procedimientos habituales de oxidación. La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes azoicos. En este caso (figura 2.12) se presenta el tratamiento fotocatalítico de dos colorantes azoicos habituales: naranja de metilo (MeO), $C_{14}H_{11}N_2SO_4Na$. Estos dos colorantes, cuyas estructuras también aparecen en la figura se caracterizan por contener un grupo sulfónico, que es responsable de su elevada solubilidad en agua.

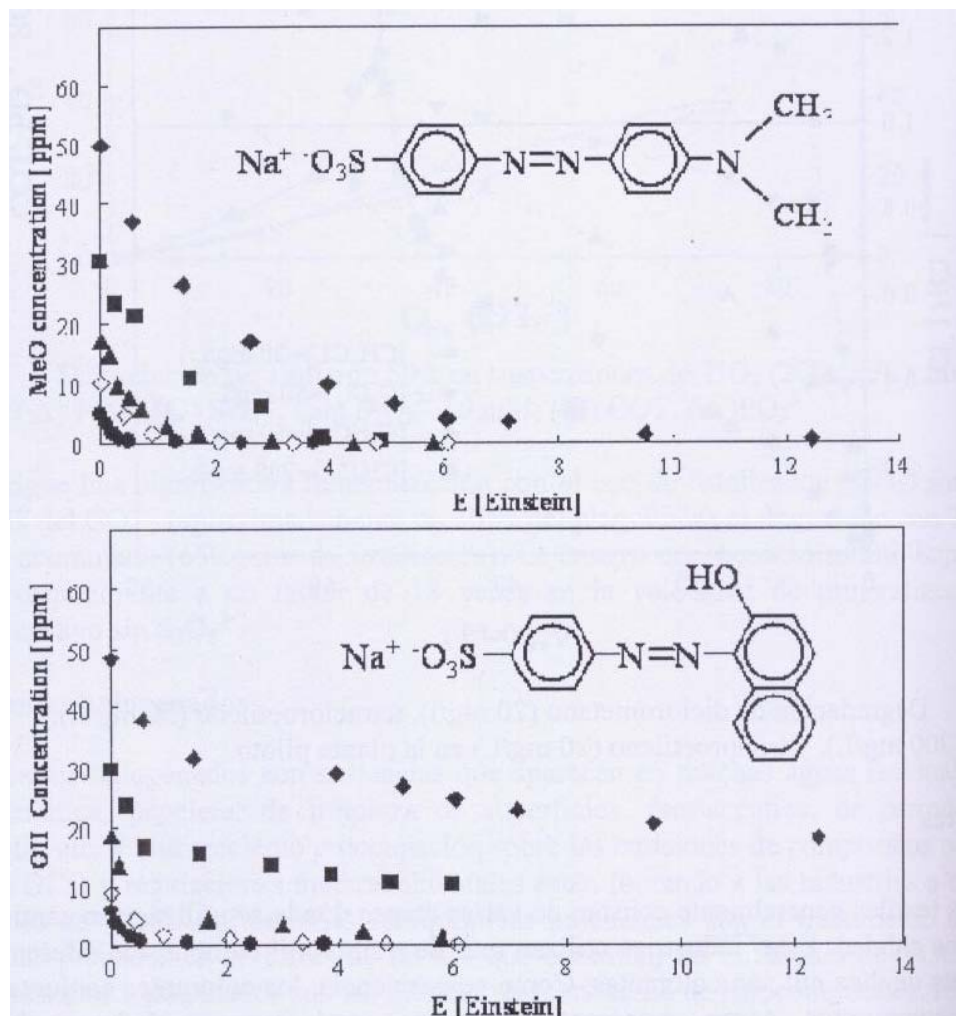


Figura 2.12 Degradación de Naranja de metilo y Naranja II en suspensiones de TiO_2 (200 mg/L).

2.5.5.- Otras aplicaciones en eliminación de contaminantes

▪ Productos farmacéuticos.

La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos. Tanto los procesos de limpieza periódica o los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas.



▪ **Residuos de la limpieza de tanques portuarios.**

Un gran porcentaje del transporte internacional de productos químicos se realiza por mar y normalmente, existen multitud de tanques portuarios para la recepción, almacenamiento y distribución de productos químicos básicos para la industria química. Estos depósitos portuarios deben ser limpiados periódicamente o cuando van a ser llenados con una sustancia diferente de la que contenían anteriormente. Estos procesos de limpieza generan grandes cantidades de agua contaminada con bajas concentraciones de este tipo de productos que podrían ser tratados mediante fotocátalisis solar. Entre las sustancias tratadas con éxito con esta tecnología se encuentran metano sódico, percloroetileno, triclorofenoles, fenoles, cloruro de metileno, etc.

▪ **Eliminación de iones metálicos.**

Si bien hasta ahora nos hemos centrado en la oxidación de materia orgánica, la fotocátalisis en esencia es una forma de acelerar una reacción redox, entre un oxidante y un reductor. Los oxidantes que hemos mencionado incluyen al oxígeno y al agua oxigenada; sin embargo, es posible también reducir iones metálicos tóxicos, llevándolos en algunos casos al estado metálico, lo que facilita su remoción de la solución acuosa. Es más, es posible acoplar la reducción de iones metálicos con la oxidación de contaminantes orgánicos, para la remoción simultánea de ambos. En general, cuanto más alta es la concentración de compuestos orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales y un aumento en la concentración de metales aumenta la velocidad de oxidación de los orgánicos. La factibilidad de la remoción fotocatalítica de metales depende del potencial de reducción estándar del par M^{n+} / M^0 . Así, por ejemplo, se puede remover $Ag(I)$, $Cr(VI)$, $Hg(II)$, y $Pt(II)$, pero no $Cd(II)$, $Cu(II)$, y $Ni(II)$. El requisito de factibilidad está también vinculado con un aumento de la insolubilidad al reducirse; no es realmente imprescindible llegar al estado metálico.

▪ **Degradación de cianuros.**

La degradación fotocatalítica de cianuros es otra aplicación interesante ya que con esta técnica no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, se evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos. Otra ventaja adicional es la posible recuperación del



metal normalmente complejo al cianuro. La oxidación fotocatalítica es capaz de transformar el CN^- en productos como el cianato, OCN^- (unas 1000 veces menos tóxico) con una cuidadosa elección de las condiciones de reacción. Una vez lograda esta conversión, el OCN^- se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO_2 y NO_3^- .

- **Limpieza de suelos.** La descontaminación de suelos contaminados es otra interesante aplicación potencial del proceso de fotocatálisis.
- **Desinfección de agua.** El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua debido a su capacidad para inactivar bacterias y virus. Sin embargo, la presencia de impurezas orgánicas en el agua puede generar subproductos no deseados, tales como halometanos y otros compuestos cancerígenos; por estas razones se está estudiando la factibilidad de aplicar en ciertos casos tecnologías alternativas de desinfección de agua. Entre ellas se encuentra el uso de radiación ultravioleta de 254nm, mediante lámparas. El proceso de fotocatálisis mediante TiO_2 , utilizando luz solar con longitudes de onda desde 290 hasta 400nm, es mucho menos activo como germicida.

A pesar del amplio espectro de investigaciones realizadas hasta la fecha sobre el proceso de fotocatálisis, el uso potencial de esta técnica para la desinfección de agua se encuentra todavía esencialmente inexplorado.

De todo lo expuesto anteriormente se deduce que, mediante técnicas de fotocatálisis, se puede tratar un elevado número de compuestos orgánicos no biodegradables que aparecen presentes en aguas residuales. El proceso es capaz, en la gran mayoría de casos, de conseguir una mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio; es más, en las aplicaciones comerciales no será necesario alcanzar el 100% de mineralización, ya que mucho antes se abra alcanzado siempre un nivel suficiente de biodegradabilidad que va a permitir transferirle agua a un proceso de tratamiento biológico, más sencillo y económico que cualquier tratamiento terciario de oxidación avanzada.

2.6.- CARACTERÍSTICAS DEL CONTAMINANTE A TRATAR

Las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocátalisis con posibilidades de éxito.

- **Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg/l.** Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocátalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/l.
- **Contaminantes no biodegradables.** Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.
- **Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos.** Una de las principales ventajas de la fotocátalisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.
- **Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.** La fotocátalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos.



2.7.- CONTROL DEL PROCESO

Durante el transcurso de oxidación de la materia orgánica, pueden aparecer y desaparecer diversos productos intermedios difíciles de analizar para llegar a la completa mineralización del contaminante. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen, hasta la completa desaparición de todos los compuestos no deseables, aun en el caso de tener inicialmente un único contaminante.

Dada la elevada dificultad de seguimiento de todos los productos intermedios posibles, se puede seguir la evolución del proceso de fotocatálisis de forma fiable mediante el seguimiento del carbono orgánico total (TOC), obteniendo valores concordantes con las concentraciones de los compuestos finalmente remanentes.

En definitiva, en las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de, al menos un importante porcentaje de carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO_2 . El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo. Por lo tanto, para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se utiliza una amplia variedad de mediciones químicas: las más importantes se describen brevemente a continuación.

▪ Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en $\text{mg O}_2/\text{litro}$.

Es un método aplicable en aguas continentales (ríos, lagos, acuíferos, etc.), aguas residuales o cualquier agua que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica. No es aplicable para las



Capítulo II: ESTADO DEL ARTE. FUNDAMENTO TEÓRICO

aguas potables debido al valor tan bajo que se obtendría y, en este caso, se utiliza el método de oxidabilidad con permanganato potásico.

El método mide la concentración de materia orgánica. Sin embargo, puede haber interferencias debido a que haya sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas (sulfuros, sulfitos, yoduros, etc.).

El procedimiento se basa en la oxidación de la materia utilizando dicromato de potásico como oxidante en presencia de ácido sulfúrico e iones de plata como catalizador. La disolución acuosa se calienta bajo reflujo durante 2 h a 148 °C. Luego se evalúa la cantidad del dicromato sin reaccionar titulando con una disolución de hierro (II). La demanda química de oxígeno se calcula a partir de la diferencia entre el dicromato añadido inicialmente y el dicromato encontrado tras la oxidación.

Basándose en el mismo principio se puede utilizar la espectroscopía ultravioleta-visible, mediante mediciones fotométricas del color producido por la reducción del dicromato a ion cromo 3 (Cr^{+3}) posterior a la digestión.

El valor obtenido es siempre superior a la demanda biológica de oxígeno (aproximadamente el doble), ya que se oxidan por este método también las sustancias no biodegradables. La relación entre los dos parámetros es indicativa de la calidad del agua. En las aguas industriales puede haber una mayor concentración de compuestos no biodegradables.

▪ **Demanda biológica de oxígeno (DBO)**

La DBO representa la cantidad de oxígeno consumido por los gérmenes aerobios para asegurar la descomposición dentro de condiciones bien especificadas de las materias orgánicas contenidas en el agua a analizar. El fundamento del método, consiste en medir la cantidad de O_2 disuelto en un medio de incubación al comienzo y al final de un período de 5 días, durante el cual la muestra es mantenida al abrigo del aire, a 20° C, y en la oscuridad para inhibir la eventual formación de O_2 por las algas.

El test de la DBO fue propuesto por el hecho de que en Inglaterra ningún curso de agua demora más de 5 días en desaguar (desde



Capítulo II: ESTADO DEL ARTE. FUNDAMENTO TEÓRICO

nacimiento a desembocadura). Así la DBO es “la demanda máxima de oxígeno que podrá ser necesario para un curso de agua inglés”.

La principal molestia que resulta de las condiciones experimentales, es el tenor inicial en O_2 , limitado por su solubilidad en el agua de 9.17 mg/l a 20° C. Esto significa que será imposible de medir los consumos de oxígeno que exceden de este valor sin pasar por una dilución previa, de ahí el nombre "por dilución".

Para efectuar las determinaciones de DBO, hace falta un material muy simple: recipientes individuales, tipo erlenmeyers con cuello esmerilado, para asegurar un cierre hermético, siendo, en este sentido, el más cómodo el potenciométrico, utilizando el electrodo.

A fin de asegurar la asimilación de la materia orgánica, se debe vigilar que el medio no esté desprovisto de oligo-elementos (Mg -Ca- Fe) ni de nutrientes nitrogenados y fosforados (sales de amonio y fosfatos). En fin, el hecho de que la muestra sea sembrada con una población de microorganismos que contengan gérmenes aerobios. De todos los factores, dada la naturaleza y la concentración de este inóculo, es éste el más difícil de normalizar.

No obstante, los criterios exigidos para la elección del inóculo, son : necesidad de una población heterogénea, compuesta por gérmenes variables que puedan alternativamente asimilar los productos orgánicos muy diversificados, susceptibles de presentarse en las aguas a analizar, posibilidad de conseguir un inóculo de composición relativamente constante en el tiempo, a fin de asegurar la reducibilidad de los resultados.

La normalización del test de la DBO5 prevé también los componentes de los nutrientes, en agua que sirve para la dilución y al inóculo y describe en detalle las operaciones a efectuar así como también los cálculos para obtener los valores de la DBO5.

Para el cálculo de la DBO5, es necesario efectuar una conexión por la introducción de eventuales sustancias orgánicas consumidoras de oxígeno y provenientes del inóculo y sobre todo, de la respiración endógena del mismo, es decir, del consumo del oxígeno necesario para mantener la viabilidad de las células en ausencia de alimentos externos



y que se traduce por la combustión de las reservas intracelulares. También es necesario introducir un testigo que contenga las mismas sustancias que la muestra, excepto el agua contaminada.

Puede medirse también el oxígeno consumido hasta que no haya modificación alguna en la concentración de este, lo que puede tomar entre 30 y 90 días de incubación ($DBO_{\text{última}}$). El procedimiento es sencillo: se determina el oxígeno disuelto al inicio y al final del tiempo de incubación preestablecido. La DBO es simplemente la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto.

▪ **Carbono orgánico total (TOC)**

El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra. A diferencia de la DQO, su valor es independiente del estado de oxidación de los compuestos presentes en el sistema. Por ejemplo, iguales concentraciones de CH_4 , CH_3OH o CH_2O dan idénticos valores de TOC. El TOC se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual esta empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO_2 y agua. El CO_2 generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el TOC obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de TOC cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales. La determinación del TOC es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

Las mediciones de DBO, DQO y TOC dan diferente información del estado del sistema y en cierta medida son complementarias. Las mediciones de DBO permiten seguir la evolución de los compuestos biodegradables. Combinada con el TOC permite conocer el cambio en la proporción de biodegradabilidad al avanzar la fotocatálisis. De igual forma, el cambio de concentración de la DQO a lo largo del tiempo, genera una estimación de la susceptibilidad a la oxidación química por parte de la materia presente a lo largo del tratamiento. En tanto, el TOC provee información sobre la disminución en la concentración de la



materia orgánica y por ende del grado de mineralización debida a la fotocatálisis. El COT es la manera mas conveniente y directa de determinar la cantidad de materia orgánica, pero para conocer cuales son las fracciones del COT que pueden ser oxidados ya sea química o bioquímicamente deben medirse la DQO y la DBO, respectivamente.

▪ **Determinación de productos inorgánicos**

El seguimiento del proceso de fotocatálisis también puede realizarse indirectamente, midiendo el pH, o las concentraciones de iones inorgánicos como cloruro, nitrato, nitrito, fosfato, amonio y sulfato, entre otros, que resultan de la eliminación u oxidación de los heteroatomos presentes en la estructura química de los contaminantes degradados como resultado del proceso oxidativo. En muchos casos, la determinación de la variación de la concentración de los iones respecto al tiempo es una manera simple y barata de llevar a cabo el control del proceso. Existen varias metodologías para estas determinaciones, que van desde métodos rápidos y precisos que requieren instrumentación importante, hasta simples valoraciones volumétricas.

▪ **Toxicidad**

La determinación de la toxicidad provee una prueba clave de la eficiencia de un proceso de degradación fotocatalítica, cuyo resultado esperado es la generación de una matriz libre de efectos nocivos sobre el ambiente. En el caso del agua, el producto deseable es un efluente que pueda ser vertido en cualquier cuerpo receptor sin afectar a ninguna de las especies del ecosistema. No existe una metodología única, o un organismo único de prueba de toxicidad que demuestre el cumplimiento de esta norma de conservación y protección ambiental, y es necesario usar un amplio repertorio de pruebas y organismos acuáticos bien definidos. El tipo de prueba y los organismos empleados dependerán del tipo de toxicidad que se desea determinar y el nivel de la cadena trófica sobre el cual se requiere determinar el efecto. Las metodologías mas comunes para la determinación de toxicidad aguda son el sistema Microtox®, mortalidad de *Daphnia magna* y peces (*Pimephales promelas*) para la evaluación en bacterias, invertebrados y vertebrados, respectivamente. La toxicidad crónica se determina mediante pruebas de crecimiento de *Ceriodaphnia dubia* y *Arbacia punctulata* e inhibición de crecimiento de *Selenastrum capricornutum*, invertebrados de los dos primeros y alga la tercera. La determinación de toxicidad es también un parámetro vital en el acoplamiento de los procesos de degradación fotocatalítica con tratamientos biológicos.



2.8.- PARAMETROS INFLUYENTES EN EL PROCESO

Las eficiencias fotocatalíticas de desactivación de microorganismos dependen de muchos factores, como son el diseño del fotorreactor, el tipo y forma de disposición del catalizador, la composición química y pH del medio, la intensidad y continuidad de la irradiación, el modo de operación (flujos y tiempos de exposición) la temperatura, la concentración inicial de los microorganismos y evidentemente, la propia naturaleza de los mismos. Aunque este campo aún se encuentra en fase de investigación y quedan muchas cuestiones abiertas, a continuación se comentan algunos de ellos.

2.8.1.- pH

Se ha demostrado que el pH tiene un efecto determinante en el proceso global y además su efecto es variable y controvertido.

Normalmente, el proceso de fotocatálisis es mas eficiente en medio ácido ($\text{pH} \leq 5$). Sin embargo, las velocidades de reacción aumentan con altos valores de pH, puesto que en medio básico el número de radicales hidroxilos se puede incrementar en la superficie de las partículas de TiO_2 por la captura de los iones hidroxilos por parte de los huecos disponibles fotoinducidos para producir radicales hidroxilos (recuérdese la ecuación (2.1)).

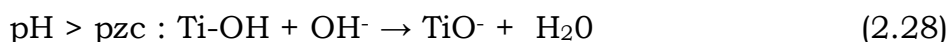
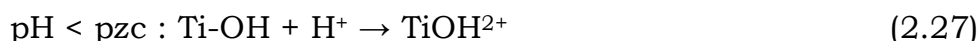


En segunda instancia, se tiene información de que las partículas de TiO_2 tienden a aglomerarse bajo condiciones acidas, produciendo una reducción en el área superficial disponible para la absorción de contaminantes y fotones. Cuando se requiere trabajar a estos valores de pH, resulta más conveniente utilizar la técnica de fotocatálisis en fase homogénea.

Además de esto, se cuenta con otro factor determinante para el establecimiento del valor óptimo del pH, que es el tipo de estructura de los compuestos en cuestión y su capacidad de absorción sobre la superficie del catalizador, dependiendo de la carga superficial del TiO_2 y del estado de ionización de la molécula orgánica. Dicha adsorción juega un papel determinante en el proceso de fotodegradación de los compuestos en estudio, como se analizará más adelante.



Para valores de pH más altos que el punto isoelectrico (pzc) del dióxido de titanio (pzc rutilo = 6,3; pzc anatasa =2), la superficie se carga negativamente y lo opuesto ocurre para valores de pH por debajo del pzc; este hecho puede observarse en el siguiente equilibrio:



Los compuestos catiónicos deben adsorberse preferiblemente sobre superficies cargadas negativamente, esto es, a altos valores de pH. Mientras que los compuestos aniónicos lo deben hacer sobre superficies cargadas positivamente (bajos valores de pH).

En el anexo I se explica en detalle el proceso de adsorción, donde además se comenta el significado del punto isoelectrico.

2.8.2.- Características del catalizador

2.8.2.1.- TiO_2

Cuando una suspensión de microorganismos se halla en presencia de dióxido de titanio y en ausencia de radiación se suele observar un leve descenso de su concentración probablemente a causa de la aglomeración de partículas de TiO_2 y su sedimentación con la posterior pérdida de microorganismos.

Aunque la luz por sí sola tiene un efecto bactericida, el TiO_2 en presencia de radiación (solar o con lámparas) inactiva los microorganismos más rápidamente. La mayoría de las investigaciones se han realizado con TiO_2 comercial, el conocido como Degusta- P25.

La forma de utilizar un catalizador puede variar, se puede utilizar en suspensión acuosa, también conocida como “slurry”, o con el catalizador inmovilizado sobre una matriz inerte. La elección de uno u otro depende de la finalidad y diseño del motorreactor. Si el objeto del reactor es suministrar agua para consumo humano lo ideal es utilizar el catalizador soportado o acoplar un sistema de filtración al motorreactor, ambas formas de trabajo se encuentran aún en fase de estudio. Pero si se desea investigar y optimizar las eficiencias de destrucción fotocatalítica el campo de trabajo es muy amplio, y las



formas de operación dependen muy estrechamente del diseño del fotorreactor.

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador un área superficial alta, una distribución de tamaño de partícula enorme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser a forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja velocidad relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores, (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos. Hasta ahora, no se han obtenido resultados plenamente positivos.

Como se comentó anteriormente, el dióxido de titanio puede cristalizar en forma rutilo y anatasa. En la estructura de rutilo, cada átomo de titanio está rodeado por ocho átomos de oxígeno que forman un entorno octaédrico alrededor del metal. A su vez, cada átomo de oxígeno está unido a tres átomos de titanio. El conjunto forma cadenas infinitas de octaedros TiO_6 unidos por las aristas. La estructura de anatasa es similar a la de rutilo, presenta la típica estructura tetragonal. Como en el rutilo, los octaedros de TiO_6 están colocados en las esquinas de forma alternativa. Presenta una distorsión en los octaedros que provoca que el eje Ti-O vertical sea mayor al del plano horizontal. A continuación se muestran las dos estructuras cristalinas y las propiedades que las relacionan.

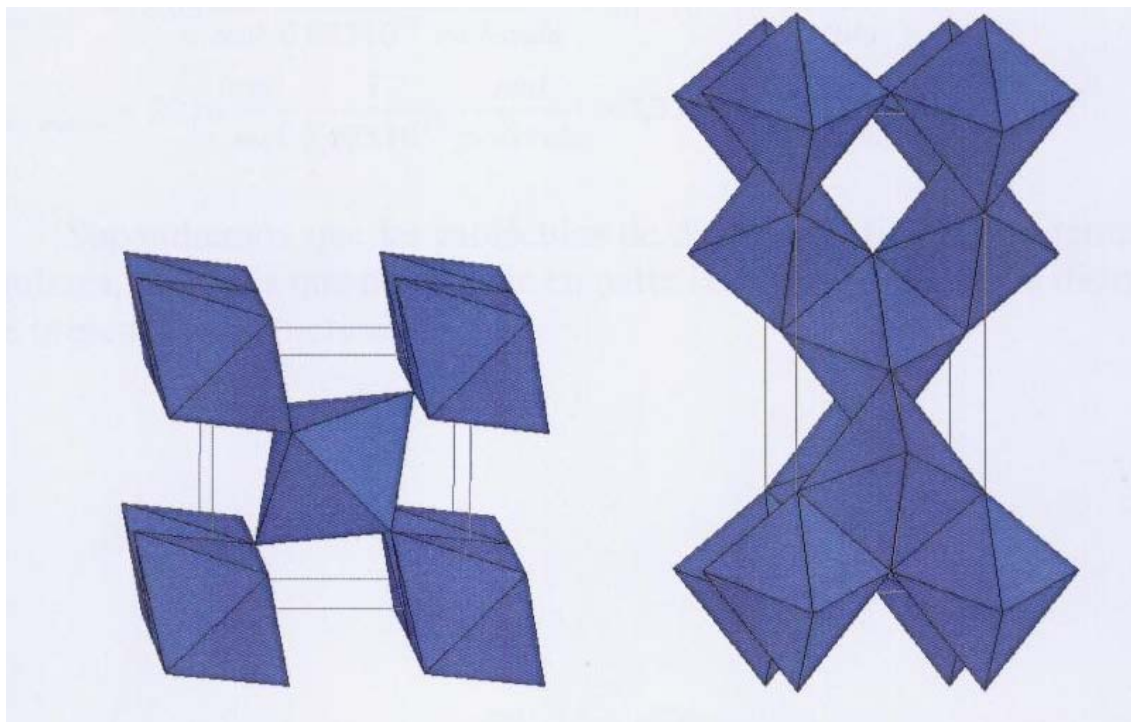


Figura 2.13 Estructuras cristalinas del rutilo (izquierda) y anatasa (derecha).

Tabla 2.2 Propiedades cristalográficas de las formas alotrópicas del TiO_2 . Z es el número de moléculas existentes en una celdilla unidad.

	Rutilo	Anatasa
Peso molecular (g/mol)	79,80	79,80
Z	2	4
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Geometría de la celda unidad		
a (Å)	4,58	3,78
b (Å)	4,58	3,78
c (Å)	2,95	9,51
Volumen celda unidad (cm³)	$62,07 \cdot 10^{-24}$	$136,25 \cdot 10^{-24}$
Volumen molar (cm³/mol)	18,69	20,16
Densidad (g/cm³)	4,27	3,90

La estructura cristalina de los semiconductores condiciona la calidad fotocatalítica de los mismos. A partir de estas propiedades se puede estimar la superficie de una molécula por unidad de masa molecular de ambas configuraciones cristalográficas, el propósito de

este cálculo es ofrecer una idea cualitativa de la incidencia de fotones en el catalizador. Un alta área superficial favorece la absorción de fotones y por tanto una mayor eficiencia en el proceso fotocatalítico.

El volumen de una molécula de rutilo o anatasa es igual al volumen molar partido por el número de Avogadro, de tal forma se obtiene:

Supondremos que las moléculas de dióxido de titanio son tetraedros regulares, hipótesis que no cumple en parte la anatasa debido a la distorsión que presenta su estructura.

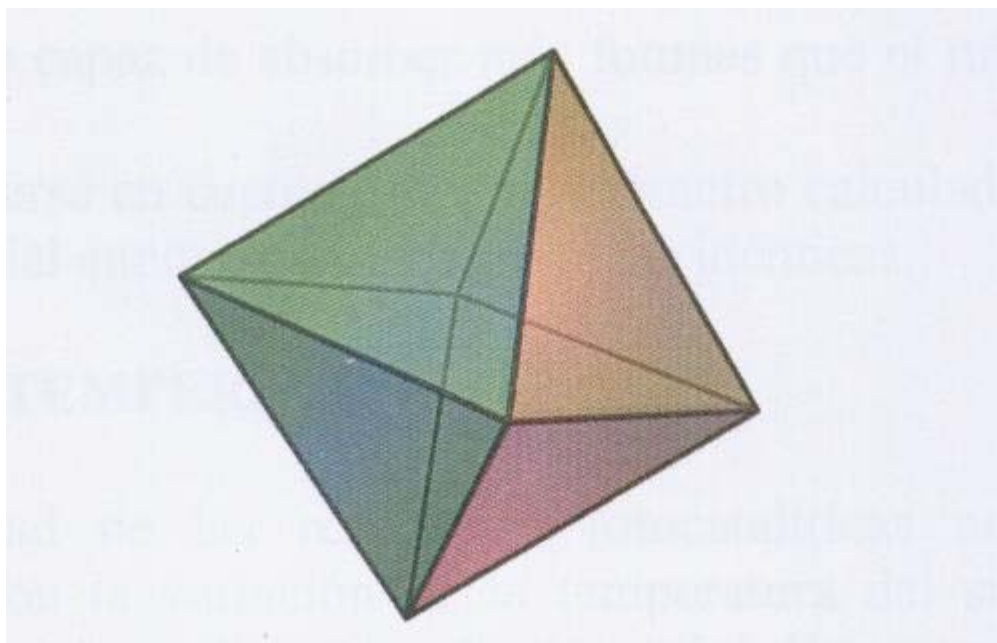


Figura 2.14 Representación de un octaedro regular.

Dado un octaedro regular de arista a , podemos calcular su volumen V_{molec} mediante la siguiente formula:

$$V_{\text{molec}} = \frac{1}{3} \sqrt{2} a^3 \quad (2.29)$$

Y el área total de sus caras A (que es 8 veces el área de una de ellas A_c), mediante:

$$A = 8.A_c = 8 \frac{\sqrt{3}}{4} .a^2 \quad (2.30)$$



Si se resuelve este problema se obtiene el área de una molécula de rutilo y anatasa:

$$A_{\text{rutilo}} = 5,65 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$A_{\text{anatasa}} = 5,94 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

Finalmente, el área por unidad de masa molecular para ambos compuestos es:

$$S_{\text{rutilo}} = \frac{A_{\text{rutilo}}}{V_{\text{molec, rutilo}} \cdot \rho_{\text{rutilo}}} = \frac{5,65 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3}{3,1 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{molécula}} \cdot 4,27 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 4,54 \cdot 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$

$$S_{\text{anatasa}} = \frac{A_{\text{anatasa}}}{V_{\text{molec, anatasa}} \cdot \rho_{\text{anatasa}}} = \frac{5,94 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3}{3,35 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{molécula}} \cdot 3,90 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 4,54 \cdot 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$

La superficie por unidad de masa molecular es mayor en la anatasa que en el rutilo, lo que evidencia la ventaja fotocatalítica del primero, es decir, la anatasa es capaz de absorber más fotones que el rutilo por unidad de superficie.

Debe tenerse en cuenta, que el parámetro calculado no es el área específica superficial aunque presente unidades idénticas.

2.8.2.2.- Características del catalizador (Fe^{2+})

Este metal es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado $2+$ $3+$ o $6+$. En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso, hierro (II), o el ion férrico, hierro (III), como una unidad distinta.

Con los ácidos oxidantes se forma Fe^{3+} .



2.8.3.- Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aun en ensayos llevados a cabo utilizando a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

2.8.4.- Intensidad de la radiación

El efecto bactericida de la radiación solar fue dado a conocer por Downes y Blunt en 1877. La franja ultravioleta (UV) del espectro solar alcanza la superficie terrestre se encuentra confinada a longitudes de onda superiores a 290nm. La irradiación solar instantánea en una localización determinada depende de la altura solar y puede variar un factor de un factor de 2 a 100. De toda la radiación solar que llega a la superficie de la tierra, menos de un 10% de la misma es luz UV, de la cual sólo una pequeña parte presenta la capacidad de uso para la desinfección de agua.

La figura 2.16 muestra esquemáticamente la influencia de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de e^- y h^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar mas pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiactivo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar esta basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del espectro solar en la baja dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de radiación.

Es importante notar que aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radiativo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el reactor.

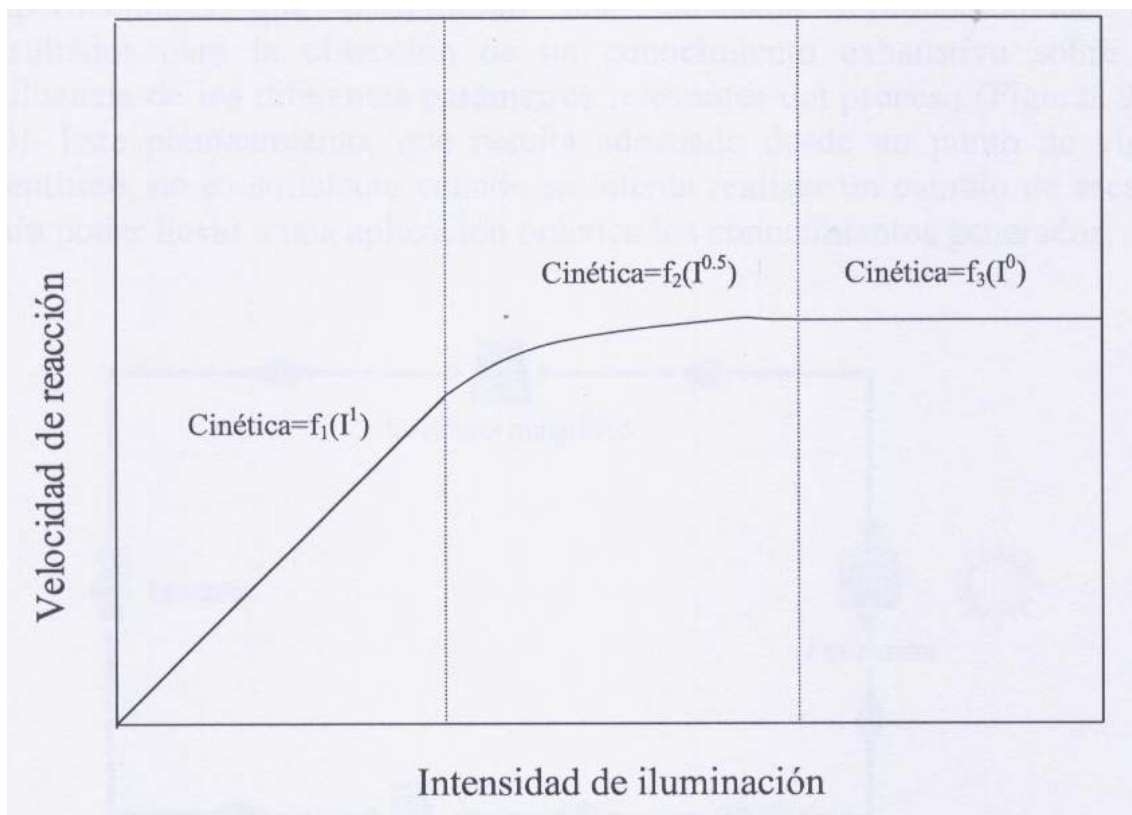


Figura 2.15 Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

2.8.5.- Diseño del reactor

Existen varios factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico dado que la necesidad de utilizar un catalizador sólido complica el proceso al añadir otra fase al sistema. En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen de reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar los parámetros convencionales tales como distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc.

También se debe tener en cuenta que el diseño y escalado de un reactor es un problema considerablemente mas complejo que el diseño

y escalado de un reactor químico convencional o un fotorreactor homogéneo.

Es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir el diseño de un fotorreactor que sea eficiente. Hasta la fecha, la investigación básica realizada a nivel de laboratorio se ha basado, normalmente, en dispositivos experimentales en los cuales la eficiencia no resultaba tan importante como la obtención de unas condiciones experimentales que permitiesen una adecuada reproducibilidad de resultados para la obtención de un conocimiento exhaustivo sobre la influencia de los diferentes parámetros relevantes del proceso (figuras 2.16 y 2.17). Este planteamiento, que resulta adecuado desde un punto de vista científico, no es suficiente cuando se intenta realizar un cambio de escala para poder llevar a una aplicación práctica los conocimientos generados.

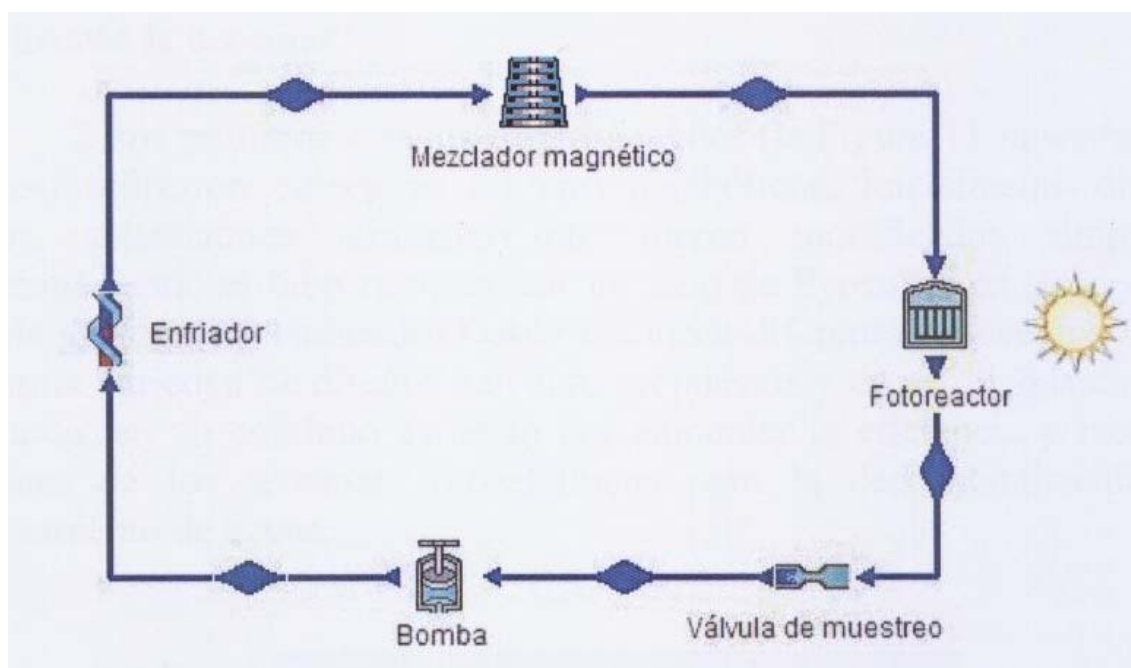


Figura 2.16 Sistema fotocatalítico en recirculación con reactor iluminado.

Los dos conceptos de reactores más comunes en sistemas fotoquímicos de laboratorio son los representados en las figuras 2.16 y 2.17. En el primer caso se representa un fotorreactor iluminado dentro de un sistema de recirculación, mientras que en el segundo representa un sistema fotoquímico de reactor continuamente agitado.

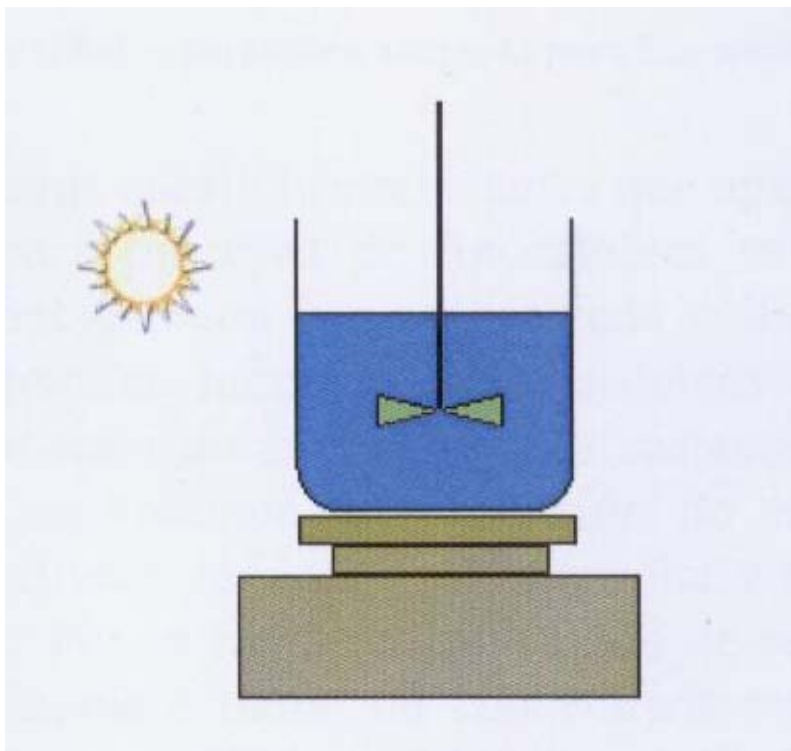


Figura 2.17 Sistema fotocatalítico de reactor iluminado continuamente agitado.

Se utiliza como reactor batch un frasco de vidrio Pirex de volumen variable (entre 50 mL y 1L); con una agitación normalmente sobre una placa de agitación magnética. La mayoría de los trabajos que realizan en este tipo de sistema utilizan en laboratorio con una fuente de radiación artificial. Se emplean distintos tipos de lámparas, siendo la más común el “simulador solar”. Se trata de una cámara recubierta con aluminio, que refleja en todas las direcciones provista de una lámpara de xenón, que posee una distribución que emite una radiación cuya distribución espectral es similar a la del sol: con un 0,5% de fotones emitidos a longitudes de onda menores que 300nm y un 7% aproximadamente de entre 300 y 400 nm. El espectro entre 400 y 800 nm simula el resto del espectro solar.

El simulador permite controlar y fijar la intensidad de la luz en un valor determinado, con lo cual se evitan las fluctuaciones de radiación propias de la radiación solar natural y las posibles complicaciones experimentales y de evaluación que ello conlleva. El uso de filtros hace posible trabajar con una radiación de una longitud de onda fija o de un intervalo definido del espectro.



Existen también trabajos de desinfección realizados en reactor “batch” bajo radiación solar real, de modo que el control sobre la intensidad de irradiación y la longitud de onda no se puede llevar a cabo. Sin embargo, éstos constituyen un primer paso en la experimentación con sistemas solares. Como es de esperar, los motorreactores solares que utilizan colectores para concentrar la radiación natural ofrecen siempre eficiencias fotocatalíticas superiores a los reactores “batch”. Por ese motivo, en los últimos años se ha venido desarrollando una intensa actividad investigadora sobre colectores solares aplicados a estos fines así como de motorreactores solares para su uso en aplicaciones de desinfección de agua potable.

Resulta claro que en este tipo de configuraciones, usadas típicamente en sistemas experimentales de laboratorio, solo un determinado porcentaje de los fotones útiles son interceptados por el reactor por lo que, desde un punto de vista, son altamente ineficientes. No es hasta el planteamiento de los primeros diseños de plantas piloto que aparecen diseños optimizados de reactores para procesos de fotocátalisis con TiO_2 . Estas primeras plantas piloto fueron desarrolladas, a finales de los 80 y considerando reactores que utilizaban la luz solar.

Estos primeros diseños experimentales (la figura 2.18 muestra uno de ellos) utilizaron colectores cilíndrico parabólicos, inicialmente diseñados para aplicaciones térmicas, que fueron modificados simplemente reemplazando el tubo receptor por un tubo de Pyrex® a lo largo del cual fluía el agua contaminada. Desde entonces diferentes conceptos con una amplia variedad de diseños han sido propuestos y desarrollados en todo el mundo, en un continuo esfuerzo por aumentar la eficiencia y reducir los costes de los sistemas fotocatalíticos para la descontaminación y el tratamiento de aguas.

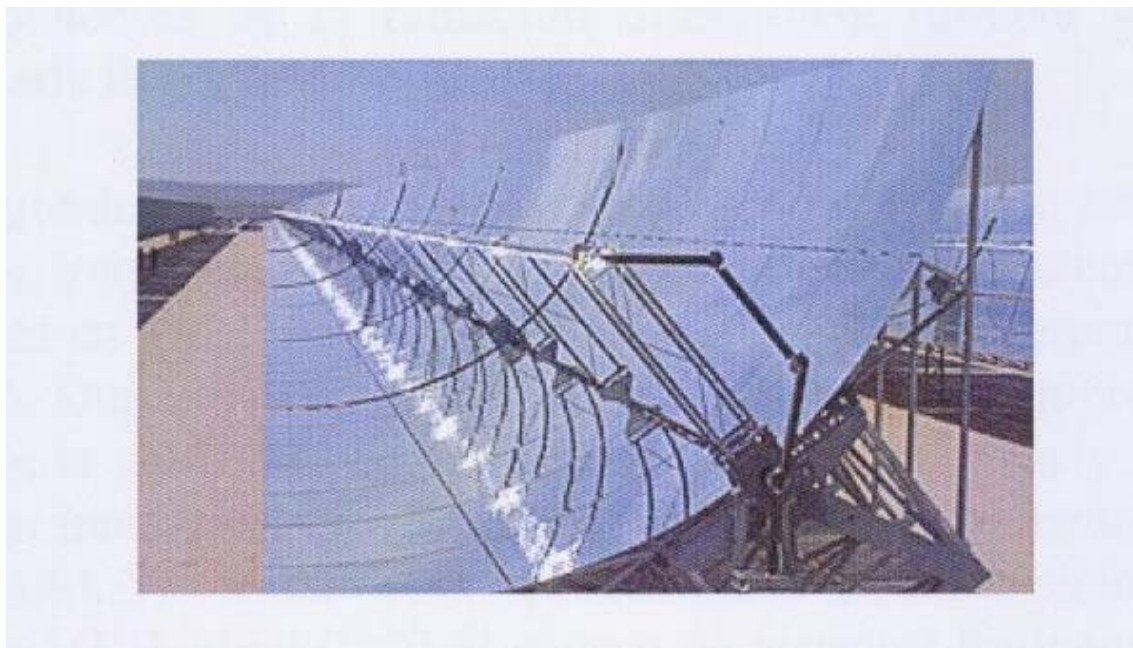


Figura 2.18 Colector cilindro-parabólico adaptado para fotocátalisis solar.

Una de las primeras cuestiones relevantes que aparecen a la hora del diseño de reactores para procesos de fotocátalisis es la decisión entre reactores que van a trabajar con luz concentrada o los que se basan en sistemas sin concentración lumínica. Los sistemas de concentración presentan la ventaja de tener un área de reactor sustancialmente menor, lo que puede significar un volumen mas reducido de reactor, un circuito menor y una mayor facilidad para confinar, controlar y manipular el fluido que se pretende tratar. Por lo tanto, la utilización de reactores que van a trabajar con alta irradiancia o radiación concentrada parece lógica, desde los puntos de vista tanto económico como ingenieril, cuando se trate de reactores que presenten una alta complejidad, elevada calidad en sus materiales (por ejemplo, el uso de cuarzo para conseguir una elevada transmisividad de la radiación UV), o costosos mecanismos de soporte o fijación del catalizador (este coste elevado puede proceder tanto del sistema de soporte en si, como del derivado del necesario reemplazar periódicamente el citado catalizador soportado).

No obstante, los sistemas basados en reactores con concentración o alta irradiancia lumínica tienen 3 importantes desventajas frente a los sistemas sin concentración. La primera es su invalidación para el uso de la luz solar ya que no pueden concentrar (y, por tanto, aprovechar) la



radiación solar difusa; esto no es importante en el caso de aplicaciones térmicas de la radiación solar dado que la radiación difusa es una pequeña fracción de la radiación solar total. Sin embargo, como ya se ha reseñado, la descontaminación fotocatalítica con TiO_2 como catalizador utiliza solo la fracción UV del espectro solar, y ya que esta radiación no es absorbida por el vapor de agua atmosférico, se produce una dispersión de dicha radiación a lo largo de la atmosfera similar a la que se produce con la longitud de onda correspondiente al color azul y que hace que veamos el cielo de ese color. Dado que los colectores solares sin concentración pueden aprovechar ambas componentes de la radiación ultravioleta (directa y difusa), su eficiencia puede llegar a ser muy alta.

La segunda desventaja es su mayor complejidad, coste, y como consecuencia, mayores requisitos de mantenimiento. La tercera desventaja se fundamenta en las experiencias llevadas a cabo por diferentes grupos de investigación. Durante estas experiencias, se ha podido comprobar cómo la relación entre la velocidad de las reacciones fotocatalíticas y la intensidad de irradiación incidente en los fotorreactores varia al aumentar esta ultima (véase figura 8). Varios autores responsabilizan de la transición de orden 1 a orden $\frac{1}{2}$ [$r=k(I^1)$] \rightarrow [$r=k(I^{0.5})$] al exceso de especies fotogeneradas (e^- , h^+ y OH^\cdot). A intensidades de irradiación aun mayores se produce la transición de orden $\frac{1}{2}$ a orden 0 [$r=k(I^{0.5})$] \rightarrow [$r=k(I^0)$]. En este momento, la reacción fotocatalítica abandona su dependencia con la intensidad de irradiación recibida, para depender únicamente de la transferencia de masa en el seno de la reacción, estabilizándose la velocidad de reacción por mucho que aumente ya la intensidad de irradiación. Este efecto puede deberse a diferentes causas, como pueden ser, las limitaciones que tiene el catalizador iluminado en cuanto a la producción de huecos (h^+), la falta de concentración suficiente de captadores de electrones, o de moléculas orgánicas en las proximidades de la superficie del catalizador y/o excesiva cantidad de productos de reacción ocupando centros activos del catalizador.

También se produce un efecto de “apantallamiento”, cuando la concentración de TiO_2 es muy alta. La velocidad de reacción disminuye debido a la excesiva opacidad de la disolución, que impide que el catalizador de la parte interna del reactor se ilumine. Por tanto, es importante diseñar el sistema evitando cualquier posible sedimentación del catalizador, lo que puede ocurrir en determinadas circunstancias si se alcanza un flujo laminar en alguna zona de circuito hidráulico. En



Capítulo II: ESTADO DEL ARTE. FUNDAMENTO TEÓRICO

este sentido, se debe realizar el diseño teniendo en cuenta que el número de Reynolds (Re) debe estar siempre por encima de 4000 para garantizar un caudal turbulento.

Los colectores cilindro parabólico compuestos (CPC) son estáticos y presentan una superficie reflectante cuya sección es una curva compuesta por otras dos que, para el caso de un absorbedor cilíndrico, son una parábola y la envoluta del absorbedor. En el caso de aplicaciones fotocatalíticas, el absorbedor es un reactor cilíndrico transparente.

Los colectores tipo CPC consiguen concentrar sobre el receptor toda la radiación solar que incide sobre los mismo por debajo de un determinado ángulo conocido como ángulo de aceptación y permiten obtener hasta un factor de concentración de 1. Tal caso ocurre cuando el semiángulo de aceptación es 90° , lo cual permite captar toda la radiación UV, directa y difusa, que alcanza el área de apertura del CPC.

La radiación reflejada por la superficie del colector incide también sobre la parte posterior del receptor. Esto permite que el reactor cilíndrico esté irradiado por toda su superficie, de forma casi homogénea, con la totalidad de la luz UV que entra en el área de apertura del CPC.

Las ventajas de este sistema frente a otros en su aplicación a la fotocatálisis solar, se resumen a continuación:

- Aprovechamiento de radiación directa y difusa, frente a los de seguimiento de la trayectoria solar, los cuales sólo captan la directa.
- Su rendimiento óptico es muy alto ya que aprovechan toda la radiación que les llega y, puesto que no recibe un flujo fotónico excesivo, se obtiene una eficiencia en las reacciones de fotocatálisis muy elevada.
- No se producen aumentos de temperatura importantes en el seno de la reacción fotocatalítica, por lo que se evitan problemas de pérdidas de orgánicos.
- Permite el uso de reactores presurizados, tanto para evitar pérdidas de volátiles como para aumentar la concentración de O_2 , si fuese necesario.



- El reactor tubular evita los problemas de los sistemas no concentradores, que requieren flujo laminar y ofrecen una transferencia de masa muy baja. En él se puede producir flujo turbulento, favorable para la fotocatálisis.
- Sus costes de construcción e instalación se pueden abaratar bastante si se compara con los colectores de seguimiento.

CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS DE REACTORES CPC PARA APLICACIONES DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

- ***Disposición del catalizador***

En cualquier tipo de aplicación resulta evidente el requisito previo del diseño de un fotorreactor eficiente. Como ya se ha comentado anteriormente, la investigación básica del proceso a nivel de laboratorio ha sido realizada, la mayoría de las veces, mediante dispositivos experimentales en los que no importaba tanto su eficiencia como el conseguir unas condiciones idóneas que permitieran reproducibilidad de los resultados y un conocimiento exhaustivo de la influencia de todos los parámetros importantes. En el caso de procesos de fotocatálisis heterogénea los principales factores que se deben optimizar, en estos reactores, son el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños que sitúan la fuente de energía (habitualmente una lámpara UV) en el centro de un reactor anular, son los que han dado, en la mayoría de los casos, los mejores resultados [53].

En el caso de catalizadores soportados, en caso de no querer trabajar con suspensiones, existen múltiples propuestas sobre el tipo de soporte inerte a utilizar.

Este es un aspecto todavía a desarrollar y no hay una decisión definitiva sobre la solución más idónea [54]. Se ha usado para ello tanto vidrio (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo por donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales.

Estos soportes pueden ser en forma de malla, reticulares, etc. Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de en suspensión son que se evita la separación posterior al tratamiento y su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su



reutilización posterior. Las desventajas de la utilización de soportes dentro del reactor también son claras:

- La disminución de superficie de TiO_2 activada, en un determinado volumen de reactor, en comparación con el mismo volumen con catalizador en suspensión.
- Limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales. Este efecto es más intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, no aprovechándose una buena parte de ella. Cuando esto ocurre, la velocidad de reacción no aumenta al hacerlo el flujo de fotones.
- Dificultades para conseguir una correcta iluminación, cuando la fuente de fotones no se sitúa en el interior del reactor. Esto es particularmente problemático cuando se pretende trabajar con radiación solar.
- Aumento de la pérdida de carga del reactor. La consecuencia es un incremento de los costes energéticos, y del capital, ya que se deben instalar sistemas de bombeo de mayor potencia.

▪ ***Configuración e iluminación del reactor***

Entre las diferentes configuraciones que puede adoptar el reactor la forma más usual es a tubular debido a la sencillez de manejo del fluido. En estos casos uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo ya que se ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución de iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Cuanto menor es la concentración de TiO_2 , menos opaca es la suspensión y mayor va a ser la penetración de la luz. Una concentración de 1 g L⁻¹ de TiO_2 reduce la iluminación a cero después de solo 10 mm de trayectoria óptica, por lo que si el diámetro del tubo es superior solo la parte exterior estará iluminada (figura 2.19). Los valores prácticos para fotorreactores tubulares van a estar normalmente entre 25 y 50 mm; diámetros menores van a suponer unas elevadas pérdidas de carga y valores mayores un excesivo volumen sin iluminar, con la consiguiente reducción de la eficiencia general del proceso.

Todo lo indicado anteriormente es también aplicable en el caso de considerar un reactor plano (horizontal o inclinado). Sin embargo el

principal problema de este tipo de reactores es que suelen estar abiertos a la atmósfera, lo que origina problemas como la pérdida de contaminantes volátiles, transferencia de polvo y suciedad al líquido reaccionante, dificultades para enriquecer el agua en oxígeno cuando las cargas contaminantes son muy altas, etc.

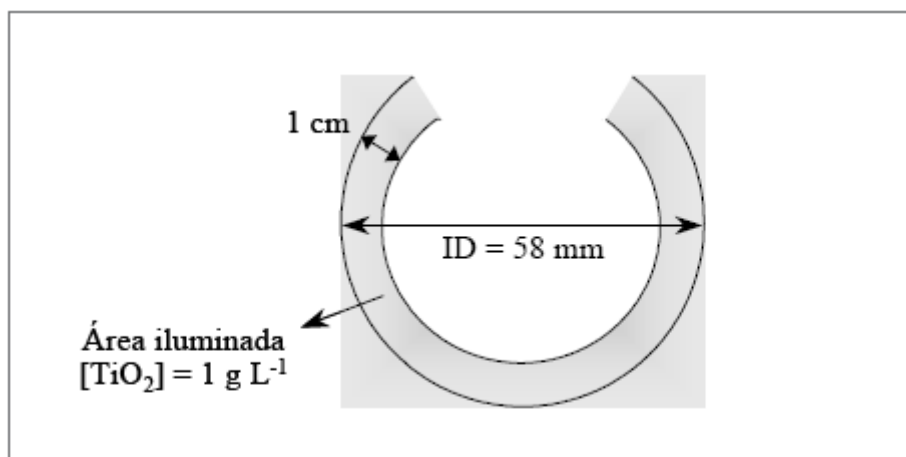


Figura 2.19 Zona de penetración de luz solar (sin concentrar) en un reactor tubular con una concentración de TiO_2 de 1 g L^{-1} (catalizador en suspensión).

Otro factor que influye de forma importante sobre la concentración óptima de catalizador es la forma en que incide la radiación sobre el mismo y la longitud del camino óptico que sigue ésta en su interior:

- Si la lámpara está en el interior de reactor y coaxial con éste, la concentración de TiO_2 para el valor máximo de la velocidad de reacción (r_{max}) es muy alta (del orden de varios gramos por litro) si el camino óptico es corto (varios mm). En cambio, la $[\text{TiO}_2]$ para r_{max} es baja (cientos de mg por litro) si alcanza varios centímetros.
- Si la lámpara está en el exterior, pero el camino óptico es corto (1-2 cm máx.), r_{max} se consigue con 1-2 g L^{-1} de TiO_2 .
- Si la lámpara está en el exterior (similar a lo que se produce en un reactor iluminado por radiación solar), pero el camino óptico alcanza varios centímetros, la concentración adecuada de catalizador es de unos cientos de miligramos por litro.

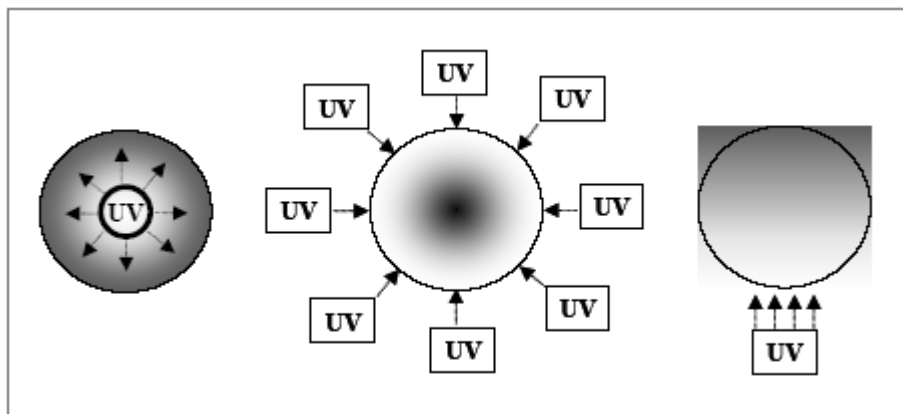


Figura 2.20 Efecto de “apantallamiento” en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua.

En todos los casos anteriormente expuestos, se produce también un efecto de «apantallamiento», cuando la concentración de TiO_2 es muy alta (ver figura 2.20). La velocidad de reacción disminuye entonces debido a la excesiva opacidad de la disolución, que impide que el catalizador de la parte más interna del reactor se ilumine.

Además, la intensidad de iluminación afecta a la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de TiO_2 . A mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración de catalizador. Además, la dispersión y absorción de la luz provoca un descenso aproximadamente exponencial de la densidad fotónica, a lo largo del camino óptico recorrido dentro de una suspensión de catalizador [55]. Por todo ello, se hace necesario determinar experimentalmente la concentración de catalizador óptima para cada tipo de reactor considerado con el objetivo de determinar, en el caso de procesos en fase acuosa, la concentración mínima a la que se obtiene dicha velocidad de reacción máxima.

Finalmente, en el caso de procesos heterogéneos en fase acuosa con el catalizador TiO_2 en suspensión, es importante diseñar el sistema evitando cualquier posible sedimentación del catalizador, lo que puede ocurrir en determinadas circunstancias si se alcanza un flujo laminar en alguna zona del circuito hidráulico. En este sentido, se debe de realizar el diseño teniendo en cuenta que el número Reynolds (Re) debe estar siempre por encima de 4.000 para garantizar un caudal turbulento.

Otro aspecto relevante a la hora del diseño de reactores es la dificultad para poder comparar diferentes reactores entre si, lo que suele complicar tanto el diseño de nuevos reactores para fotocátalisis como su optimización. Esto es debido, por un lado, a los muchos parámetros que intervienen en el proceso y a la complejidad del sistema fotocatalítico y, por otro, a las importantes diferencias que suele haber entre reactores distintos cuando además varía la escala de los mismos. Este problema se complica aun mas cuando se trabaja con radiación solar ya que, además, se tiene una iluminación que va cambiando continuamente.

Cuando se realizan ensayos de degradación fotocatalítica de diferentes sustancias, el parámetro mas comúnmente utilizado para referir los resultados y la evolución del proceso es el tiempo de residencia (t_R), que indica el tiempo de exposición a la luz de la mezcla que esta pasando por el reactor. Debido a lo indicado en el párrafo anterior, la utilización del tiempo de residencia no permite comparar experiencias realizadas en sistemas experimentales diferentes ni, por lo tanto, extraer conclusiones sobre la eficiencia comparativa de sistemas distintos.

Este problema puede evitarse representando la evolución de un proceso fotocatalítico en función de la energía útil que ha ido acumulando el reactor a lo largo del tiempo, en vez de en función del tiempo de residencia. Esto puede realizarse utilizando una expresión como la indicada en la ecuación (2.31), que integra los principales parámetros del reactor:

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t_n UV_{G,n} (A/V); \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (2.31)$$

Donde $E_{UV,n}$ es la energía acumulada por unidad de volumen de reactor, para una muestra n del proceso fotocatalítico; $UV_{G,n}$ es la radiación media útil incidente (W_{UV}/m^2) sobre la superficie del reactor en el intervalo de tiempo Δt_n que representa el intervalo de tiempos entre dos muestras experimentales consecutivas; A es la superficie exterior del reactor y V es el volumen total del mismo. La utilización de esta relación entre el tiempo experimental, el volumen del reactor, su superficie externa y la densidad de la radiación útil disponible permite describir la evolución de un proceso fotocatalítico en función de la energía captada por el reactor (por unidad de volumen) y, por tanto, permite comparar la eficiencia intrínseca de diferentes fotorreactores.



El tiempo de residencia puede no ser relevante en el caso de procesos en recirculación (es decir, aquellos en los que el tiempo necesario para alcanzar la degradación deseada excede notablemente el tiempo de residencia y es por lo tanto necesario realizar una serie de ciclos sucesivos de paso del fluido por el reactor), pero si resulta evidente que se trata de un parámetro fundamental cuando se pretende completar el proceso fotocatalítico con un único paso por el reactor (procesos en línea), ya que en este último caso hay que conseguir que el tiempo de residencia en el reactor sea, cuando menos, igual al tiempo requerido por el proceso fotocatalítico.

Un parámetro que nos permite modificar el tiempo de residencia es, obviamente, el caudal másico que se tenga en el proceso. Sin embargo este no siempre es posible modificarlo libremente por cuestiones del propio proceso que genera dicho caudal o bien por posibles restricciones del propio proceso fotocatalítico (sedimentación de catalizador en fase acuosa, suministro de oxígeno al proceso, consumo energético inadecuado, etc.).

En el caso de aplicaciones que impliquen luz solar, deberán de considerarse normalmente procesos fotocatalíticos en recirculación ya que no va a ser posible garantizar procesos en línea con una fuente de luz no controlable como es el sol.

Por tanto, si necesitamos un flujo turbulento con un Reynolds superior a 4000, estableceremos como diámetro efectivo 38mm y un tiempo de residencia hidráulico de aproximadamente 30 minutos o 1800s.

$$t_{RH} = \frac{V_{tubo}}{Q} = 30(\text{min}) = 1800(s)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot V_{tubo} \cdot D}{\mu} = \frac{\rho \cdot 1800 \cdot Q \cdot D}{\mu} = 4000$$

Por tanto el caudal (Q) deberá ser aproximadamente igual o mayor de $5.84 \cdot 10^{-2}$ (L/s).



Siguiendo con este razonamiento, podemos ver que el volumen total de tubo de cuarzo necesario para conseguir estas condiciones sería de:

$$V = Q\left(\frac{m^3}{s}\right) \cdot t_{RH}(s) = 0.10512m^3$$

Y si el radio es igual a 19 mm, entonces si

$$\pi \cdot R^2 \cdot L = 0.10512(m^3)$$

$$L = 92.736(m)$$

2.8.6.- Naturaleza y concentración de contaminante

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética de cualquier proceso químico es la ley de velocidad diferencial. Partiendo de la siguiente reacción genérica:



Se puede expresar la velocidad de reacción de la siguiente manera:

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad (2.33)$$

Donde [A], [B] y [C] son las concentraciones de reactivos y productos, y a, b y c son los coeficientes estequiométricos.

Entre los parámetros que afectan a la velocidad de reacción se encuentran las concentraciones de las sustancias que se ven involucradas. Es posible expresar la ley de velocidad diferencial como producto de los reactivos elevadas a una potencia dada:

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (2.34)$$



Donde n es el orden de reacción con respecto al componente A, y k la constante de velocidad. Estos parámetros empíricos se deben hallar numéricamente.

Tomando logaritmos a ambos lados de la expresión tenemos que:

$$\ln\left(-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}\right) = \ln k + n \ln[A] \quad (2.35)$$

Si tenemos los valores experimentales de la velocidad de disminución de la concentración de A con el tiempo y representamos su logaritmo frente al logaritmo de la concentración, obtendremos una recta cuya pendiente será el orden de reacción y cuya ordenada en el origen el logaritmo de la constante de velocidad.

2.8.7.- Aditivos

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso de fotocátalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares e^- y h^+ .

El oxígeno es el oxidante mas empleado, ya que es el mas barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante mas extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$. El papel del H_2O_2 es múltiple; en el proceso de fotocátalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como con electrones, y generar en ambos procesos radicales OH; además es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales OH adicionales.





2.8.8.- Electrolito

La naturaleza de la sal que contiene el medio acuoso de las suspensiones de bacterias puede tener un efecto importante sobre la velocidad y la cinética de la desinfección, igual que ocurre en la fotocatálisis de compuestos orgánicos. En particular, se conoce el efecto inhibitor de distintos electrolitos, siendo el ión fosfato el de mayor influencia y el cloruro el que menos afecta a los procesos de desinfección fotocatalítica. Los fosfatos impiden la absorción de aminoácidos sobre las partículas de TiO_2 , los carbonatos y otras especies pueden reaccionar con los radicales hidroxilos compitiendo así con los microorganismos y reduciendo la eficiencia del fotocatalizador.

Por otro lado, el uso de agua destilada puede suponer un problema a la hora de trabajar con suspensiones de bacterias y otros microorganismos ya que, aunque elimina la posible interferencia de iones y compuestos orgánicos en el proceso fotocatalítico, supone un escenario de estrés para los organismos vivos. Efectivamente, la ausencia de especies iónicas en el agua provoca a la larga un debilitamiento de la pared celular debido a la pérdida de iones de calcio y magnesio de su superficie. Cuando las paredes de las células se hallan resentidas es más difícil que éstas soporten su presión osmótica, interna, la cual es resultado de la diferencia de concentraciones de soluto entre el interior celular y el agua externa. Todo esto provoca una debilidad en la pared de las células que las hace más fáciles de atacar y dañar.

2.9.- TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE LÁMPARAS

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocatálisis se emplean lámparas como fuente de luz. Las lámparas más empleadas son de mercurio de xenón y los denominados simuladores solares. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400nm, esencial para la excitación de TiO_2 . Algunas proporcionan luz monocromática y otras en un intervalo de longitudes de onda; en ocasiones se usan filtros a fin de obtener luz monocromática. Las intensidades empleadas van de los 2 a los 135 mW/cm^2 y las potencias de unas pocas decenas a cientos de vatios (Figura 2.21). Para eliminar la radiación infrarroja y evitar el sobrecalentamiento, se han utilizado filtros especiales o de agua. El empleo de lámparas permite la caracterización precisa del tipo e

intensidad de luz que se obtiene, sea por actinometría o mediante radiómetros.

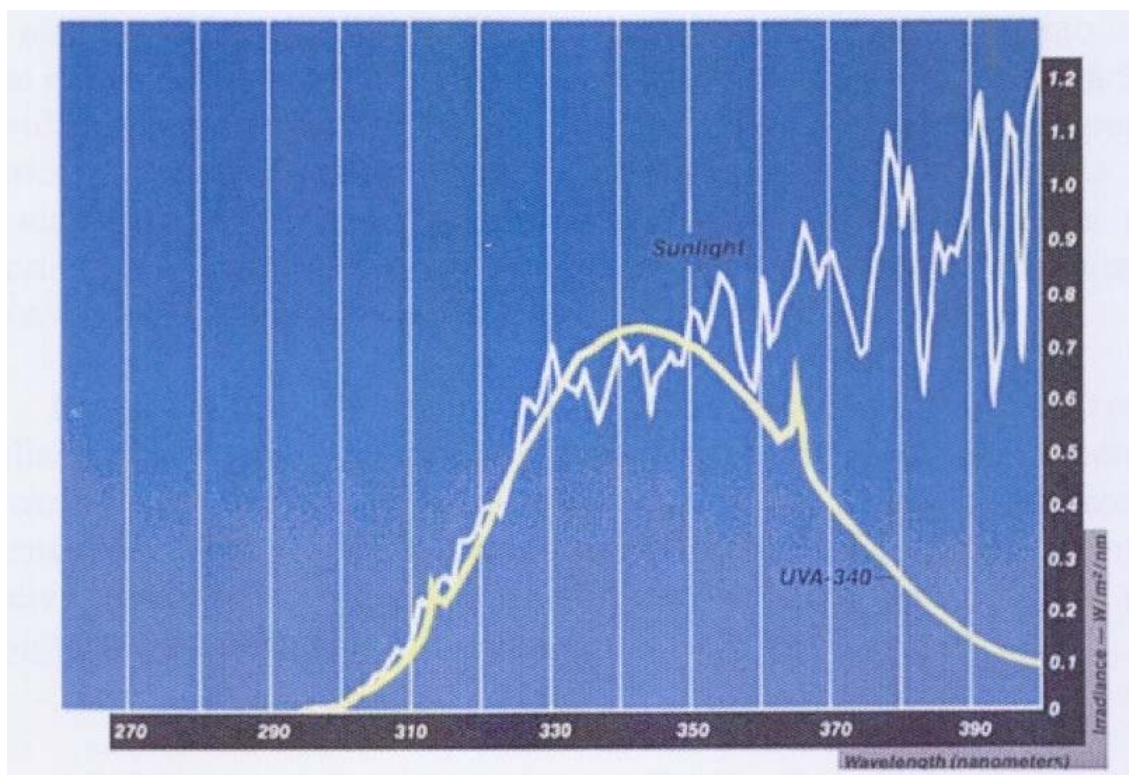


Figura 2.21 Distribución espectral de una lámpara fluorescente comercial de 40 vatios y espectro solar estándar.

Existen varios sistemas comerciales basados en los distintos tipos de lámparas indicados anteriormente. En uno de estos sistemas, el agua a tratar circula a través del espacio existente entre dos tubos concéntricos de vidrio, y el foco de luz está situado dentro del tubo interior. La luz UV es suministrada por lámparas tipo fluorescente de 40 vatios como la caracterizada en la figura 12. Otros dispositivos existentes están basados en lámparas de mayor potencia, como es el caso de los sistemas denominados “SolarBox”.

Una característica usual de los sistemas existentes basados en lámparas es el uso de catalizador soportado, fijado en algún tipo de soporte inerte dentro del reactor. De esta forma se elimina la necesidad de recuperar el catalizador, a costa de una importante reducción en el rendimiento del sistema. La configuración del soporte es crítica, pues debe garantizar simultáneamente una buena iluminación del



catalizador, y una buena dinámica del fluido en las zonas iluminadas. Un sistema de catalizador soportado razonablemente eficiente debe tener una actividad fotocatalítica adecuada (comparable a sistemas en los que el catalizador se encuentre suspendido), una baja pérdida de carga, larga duración y coste razonable. Hasta el momento, sin embargo, no ha sido posible alcanzar simultáneamente todas estas características. Uno de los principales inconvenientes, además de la menor actividad fotocatalítica, es la necesidad de reemplazar el catalizador (y el soporte en el que se encuentre fijado) una vez este pierde su actividad, lo que supone un importante aumento en el coste global del sistema. Los soportes ensayados hasta ahora incluyen fibra de vidrio, fibras metálicas, mallas de acero, aluminio y distintos tipos de plástico y cerámicas como alúmina, carburo de silicio, etc. En las más variadas formas. Algunos ejemplos de técnicas viables utilizadas para soportar el catalizador son impregnaciones mediante disolventes, deposiciones mediante sustancias precursoras, técnicas de sol-gel, etc.

Por el contrario, las condiciones operativas de los reactores con el catalizador en suspensión, garantizan una mayor eficiencia, menor pérdida de carga y una excelente transferencia de masa fluido a catalizador. Además el catalizador puede eliminarse y recuperarse fácilmente del medio reactivo mediante desestabilización de la suspensión coloidal y la subsiguiente sedimentación del TiO_2 .

2.10.- TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE RADIACIÓN SOLAR

El desarrollo de la tecnología de fotocatálisis solar se inició a finales de los años 80, partiendo de los diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura (fundamentalmente colectores cilindro - parabólicos y sistemas sin concentración).

Básicamente las modificaciones iniciales de estos equipos existentes consistieron en la modificación del reflector solar y en el receptor dado que este debe de ser transparente a la luz UV para poder introducir los fotones dentro del fluido que se quiere tratar. Otra de las diferencias importantes es la ausencia de aislamiento térmico dado que la temperatura no juega un papel significativo en el proceso. Debe notarse que la fotocatálisis es un proceso fotónico, a diferencia de los procesos térmicos preexistentes de aprovechamiento de la energía solar.



En el apartado “Diseño de reactores” perteneciente a “parámetros influyentes en el proceso” se comentó las ventajas e inconvenientes de los colectores sin concentración y su predilección para elegirlos en aplicaciones fotocatalíticas. Por esta razón se ha realizado un gran esfuerzo en el diseño de sistemas solares sin concentración y estáticos (sencillos, con bajo coste, adecuada capacidad de recepción solar, posibilidad de concentrar radiación difusa y por tanto alto rendimiento), para aplicaciones fotoquímicas en general y en especial para procesos fotocatalíticos. Sin embargo, el diseño de reactores robustos no es sencillo debido a los requerimientos de resistencia a la intemperie, baja pérdida de carga, elevada transmitancia en el UV, operación a elevadas presiones, etc. Los colectores Cilindro - Parabólicos Compuestos (CPC) han resultado ser una de las mejores opciones tecnológicas para aplicaciones solares de fotocatálisis. Estos colectores solares estáticos, ampliamente utilizados para tubos de vacío, están constituidos por una superficie reflectante que sigue una forma involuta alrededor de un reactor cilíndrico y han demostrado aportar una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración.

Aunque estos colectores CPC no poseen seguimiento solar alguno, pueden alcanzar un factor de concentración de hasta unos 10 soles gracias a la forma geométrica de su superficie reflectiva. En caso de aplicaciones térmicas, con una orientación adecuada, pueden conseguirse unas 7 horas de aprovechamiento solar efectivo diario, siendo necesario corregir su orientación cada 3 o 4 días. Para aplicaciones de fotocatálisis pueden ser diseñados con factor de concentración 1, con lo que, gracias al diseño particular del reflector, prácticamente la totalidad de la radiación UV que llega al área de apertura del colector CPC (tanto la directa como la difusa, independientemente esta última de la dirección con que llega) es reflejada hacia el reactor, iluminando la parte interior del reactor tubular. Además, la forma tubular del reactor permite una fácil impulsión y distribución del agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación. Los reflectores CPC están generalmente hechos de aluminio pulido y la estructura puede ser un simple marco soporte del fotorreactor con tubos conectados.



Figura 2.22 Colector cilindro- parabólico compuesto (CPC) sin concentración solar para aplicaciones de fotocátalisis solar.

La figura 2.23 muestra un esquema típico de un sistema de detoxificación solar en el estado actual de tecnología. En primer lugar, cuenta con un filtro que se encarga de eliminar cualquier tipo de partícula que pudiera acumularse sobre la superficie del catalizador o en las paredes del reactor, restando eficiencia al sistema. El contador gas- líquido asegura la presencia del suficiente oxígeno disuelto en agua para permitir la completa oxidación de todos los contaminantes orgánicos. El gas puede ser oxígeno puro, aire u otro oxidante y ha de ser añadido o introducido en el sistema en forma continua porque el nivel de saturación de oxígeno disuelto en el agua normalmente no es suficiente para llevar a cabo el proceso de oxidación y, una vez consumido, este se detiene. El modo de operación puede ser en continuo con una única pasada a través del sistema (operación en flujo pistón), o bien con algún porcentaje de realimentación o recirculación, dependiendo de los contaminantes presente y los requerimientos de concentración a la salida del sistema. En caso de ser necesario, se puede añadir al agua una pequeña cantidad de óxido cálcico (CaO) antes del proceso de descarga, para neutralizar los ácidos simples que se hayan podido producir en el reactor, así como algún otro aditivo en función del uso posterior que se le vaya a dar al agua. Finalmente, en el concentrador solar o reactor tiene lugar el proceso fotocatalítico; en el se proporcionan los fotones con energía suficiente para que la reacción tenga lugar.

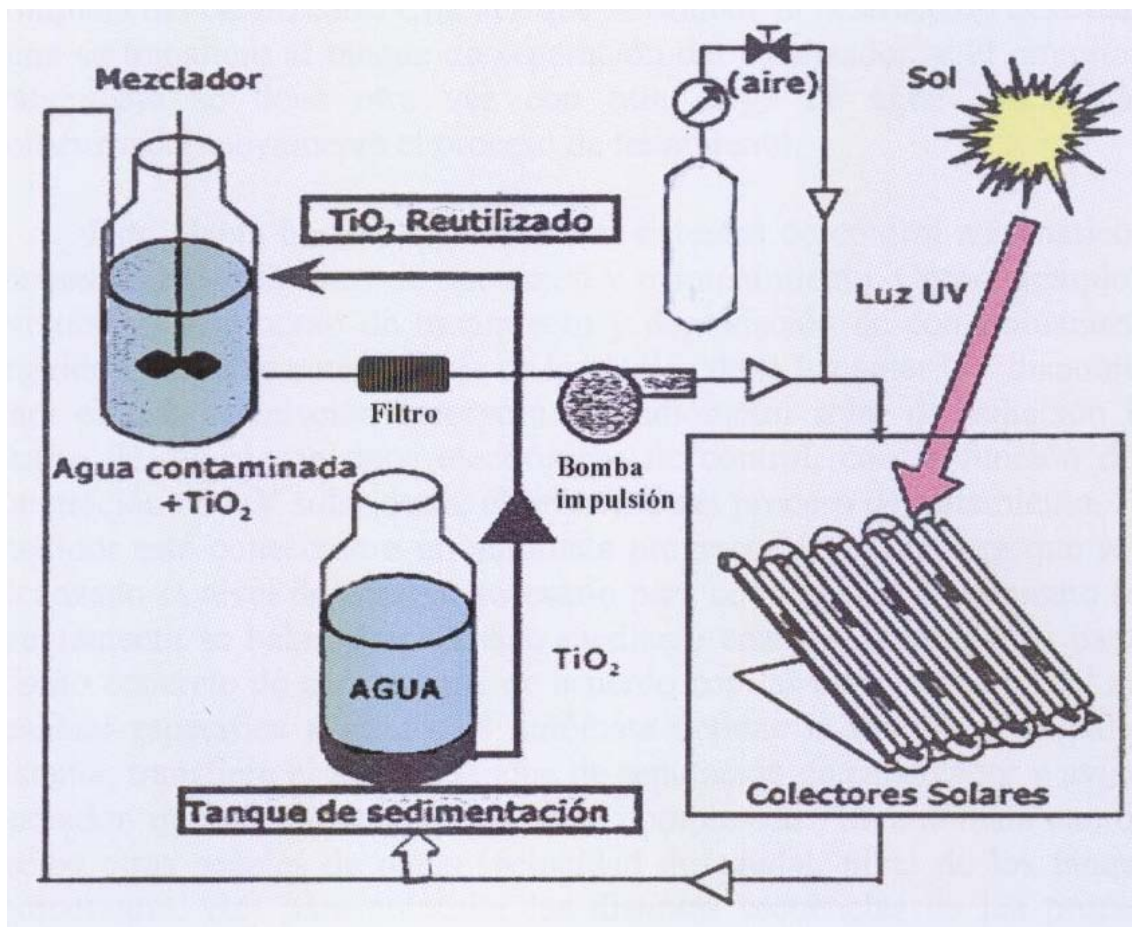


Figura 2.23 Esquema típico de un sistema de fotocatalisis para el tratamiento de contaminantes en agua.

Esta tecnología, tremendamente atractiva desde un punto de vista medioambiental, están suscitando un importante interés industrial. Un ejemplo relevante lo constituye la instalación en Arganda del Rey (Madrid), en 1999, de la primera planta industrial de fotocatalisis solar que se ha instalado en el mundo. La energía solar se capta mediante colectores tipo cilindro parabólico compuesto (CPC) diseñados y optimizados para este proceso.

En esta planta, se llena completamente mediante gravedad un pequeño depósito para recirculación y el conjunto del circuito hidráulico y los colectores solares con el agua a tratar proveniente de un depósito de almacenamiento (que en este caso concreto contiene cianuros). Cuando el sistema está lleno, se recircula el agua contaminante a través del reactor solar, que supone el 75% del volumen



total del circuito de tratamiento, hasta que se alcanza la destrucción deseada. El catalizador (TiO_2) y los aditivos químicos necesarios se preparan por separado en pequeños depósitos y se introducen de forma progresiva en el circuito de tratamiento mediante una pequeña bomba, para garantizar una homogeneización completa del catalizador. Una vez que se obtiene la destrucción deseada, el agua se transfiere al tanque de separación del catalizador, y el circuito de tratamiento se llena otra vez con otra carga de agua contaminada, comenzando nuevamente el proceso de tratamiento.

Esta planta ha sido diseñada con sistemas de control automáticos y requerimientos mínimos de operación y mantenimiento. Como ejemplo, la evolución del proceso de tratamiento y degradación de contaminantes es seguido indirectamente a través de la medida de la luz solar UV disponible. Para ello, la instalación incorpora un radiómetro solar de radiación UV dentro de los mecanismos electrónicos de control, con la función de la integración de UV solar desde el principio del proceso de tratamiento. Este medidor está conectado a un autómata programable y, una vez que se ha alcanzado el nivel de energía necesario para completar el tratamiento (que previamente se habrá determinado mediante ensayos preliminares para el diseño concreto de cada planta, de acuerdo con las características del agua residual específica a tratar), el autómata detiene la bomba principal del sistema, transfiere el agua al tanque de separación de catalizador y avisa al operador que el tratamiento ha sido completado. El autómata también recibe otras señales de datos (velocidad de caudal, nivel de los tanques, temperatura, etc.) para controlar las distintas secuencias de los procesos normales de operación mediante su actuación sobre las bombas y válvulas del sistema, por lo que se reduce al máximo de intervención humana. Las órdenes se introducen a través de un teclado y una impresora indica las alarmas y principales eventos del sistema. Esta tecnología ha sido desarrollada por un consorcio industrial europeo coordinado por el CIEMAT (España), dentro de un proyecto de investigación financiado por la Comisión Europea.



CAPÍTULO III: TRABAJOS PREVIOS

3.1.- DISEÑO EXPERIMENTAL DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO_2

3.1.1.- Presentación experimental

En las próximas páginas se analizarán distintos aspectos de la técnica de fotocátalisis heterogénea utilizando TiO_2 como catalizador para depurar agua contaminada. El agua a tratar consistirá en una disolución de un colorante (índigo carmín) en agua. Se ha elegido el índigo ya que es un contaminante no tóxico, de hecho, se utiliza en la industria alimentaria. Además, debido a su propiedad como colorante, le hace un indicador muy adecuado para observar a simple vista el nivel de degradación del agua de proceso, durante la depuración por fotocátalisis. Un inconveniente que presenta el índigo carmín es su alto precio en términos absolutos, pero debido a que las cantidades de contaminante que van a requerirse son pequeñas, el coste global en el proyecto no era elevado. Otro factor que lo hace atractivo, es el hecho, de que no se han realizado a día de hoy ningún estudio experimental publicado de fotocátalisis utilizando dicho proceso, y se prevé interesante a nivel industrial ya que el índigo carmín es ampliamente utilizado.

Concretamente, se evalúan los efectos del pH, concentración de contaminante en agua y tipo de TiO_2 utilizado (recuérdese que el dióxido de titanio puede cristalizar entre otros como rutilo y anatasa). El resto de parámetros que influyen en el proceso como son temperatura, agitación del agua, intensidad de la radiación o concentración de fotocatalizador no se tendrán en cuenta.

La temperatura, es una variable que apenas tiene influencia en el proceso fotocatalítico. Tanto la agitación de agua como la intensidad de la radiación o la concentración de TiO_2 supondremos constantes, es decir, no serán parámetros que modifiquemos en dicho proyecto. Se supondrá que trabajaremos en la zona donde la intensidad de radiación maximiza la velocidad de reacción. La velocidad de reacción depende directamente de la intensidad de radiación hasta un valor donde la velocidad se mantiene prácticamente constante (Figura 2.15). En cuanto a la concentración de catalizador, se utilizara un valor que este comprendido por encima de la concentración mínima necesaria para



Capítulo III: TRABAJOS PREVIOS

que se inicie la fotocátalisis y por debajo de aquella concentración que sature la disolución, originando problemas de sedimentación.

A partir de la comparación y el tratamiento de los distintos resultados, se podrá determinar, cuantitativa o cualitativamente, como varía la eficacia del tratamiento con respecto a cada factor; con ello, se podrían establecer los criterios de diseño de la planta depuradora real.

Por tanto, el experimento que se ha realizado consiste en la caracterización cinética de la degradación de agua contaminada en presencia de fotocatalizador. Para ello, se realizara un diseño de experimentos, en el que se comparan la influencia independiente o conjunta, (ya se explicara en detalle el mecanismo) de las variables pH, concentración de contaminante y tipo de dióxido de titanio. En definitiva, se evaluará la disminución con el tiempo, de la concentración del colorante en disolución acuosa mediante la medida de la absorbancia. Posteriormente, se obtendrá la constante de velocidad y el orden de la reacción de fotodegradación.

Se utiliza como reactor de la reacción de fotodegradación un reactor discontinuo de mezcla perfecta. En el interior del reactor se introduce una barra agitadora para asegurar una disolución de mezcla perfecta. Además, para favorecer la oxidación del contaminante se utiliza un difusor de aire. La reacción de descomposición del colorante es activada por iluminación de tres lámparas fluorescentes comerciales encargadas de activar el catalizador, TiO_2 . Las tres lámparas fluorescentes se colocan en la parte exterior del reactor. Para mejorar la eficacia de la excitación del catalizador se coloca un aislante de luz, que realiza las funciones de espejo reflectante.

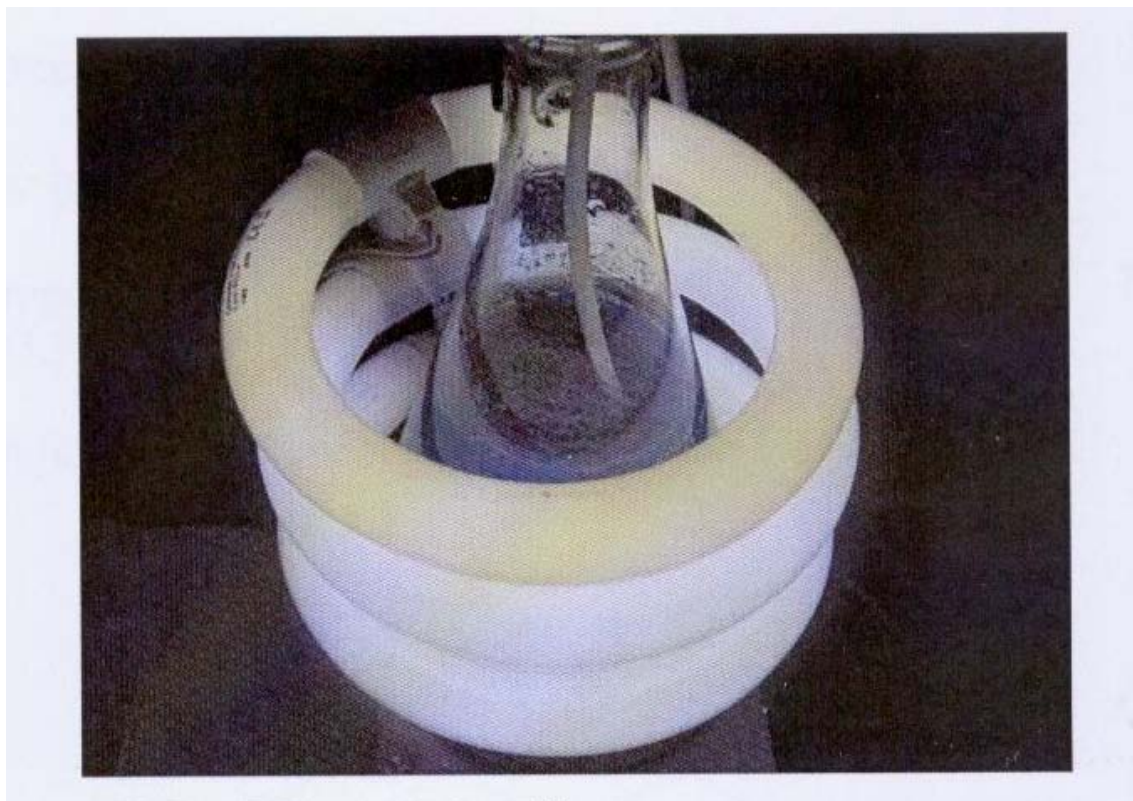


Figura 3.1 Reactor fotocatalítico.

El análisis de la descomposición del colorante se efectúa por determinación del máximo de absorción a 611nm mediante el empleo de un espectrofotómetro de UV-Visible. El parámetro a estudiar, es por tanto, el grado de descomposición del colorante y el grado de conversión del proceso con el tiempo, analizando la concentración de la disolución en índigo carmín en el reactor con el mismo tiempo mediante la medida de la absorbancia. Finalmente se determina la cinética de la reacción de descomposición del colorante.

El reactor fotocatalítico es un matraz erlenmeyer de 1L que se llena de la disolución de índigo carmín en agua (mas adelante se analizara las concentraciones de colorante a utilizar). De esta disolución madre se toma una pequeña cantidad (aproximadamente 3 ml) para determinar su absorbancia a 611 nm de manera que se pueda conocer la concentración inicial con precisión. A continuación, se introducen 0,5 g/l de TiO_2 (concentración que se ha obtenido experimentalmente como la más idónea).

Una vez homogenizada la mezcla, encendidas las lámparas y colocada la carcasa protectora se empieza a contar el tiempo, tomándose medidas cada 15 minutos.

3.1.2.- Índigo Carmín

El colorante que ha sido utilizado es el índigo carmín, colorante ampliamente utilizado en la industria (textil, alimentaria, etc.).

Formula molecular = $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$

Peso molecular = 466,37 g/mol

Composición = C(41.17%); H(1.72%); O(27.45%); N(6,00%);
S(13.72%); N(6%); S(13.72%); Na (9.86%);

Longitud de onda de máxima absorbancia = 611nm

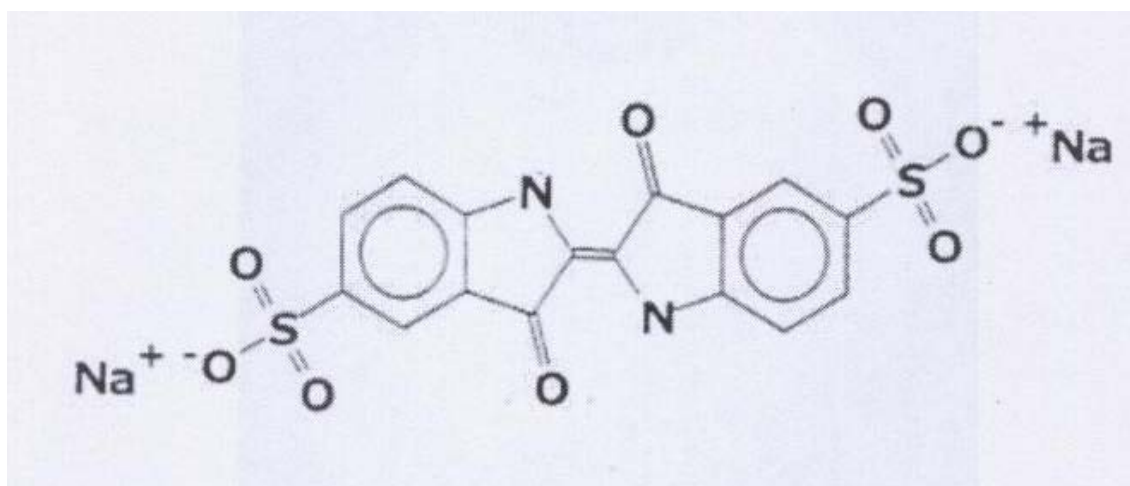


Figura 3.2 Estructura química del índigo carmín.

3.1.3.-Centrifugación

Es necesario centrifugar las muestras que se extraen del reactor debido a que estas presentan TiO_2 disperso y puede distorsionar la medida de absorbancia debido a fenómenos de dispersión de la luz, de modo que, no se puede relacionar absorbancia con concentración (la ley que relaciona absorbancia con concentración de contaminante se verá más adelante).



El mecanismo físico que domina la centrifugación es bien sencillo. Las moléculas de soluto en una disolución tienen una energía cinética, proporcional a la temperatura, que les induce una traslación en todas direcciones; gracias a este movimiento de difusión, se mantienen a flote. Pero, si sobre ellas actúa una fuerza, aquellas que sean sensibles a dicha acción responderán, en función de sus características intrínsecas, con un desplazamiento neto en su dirección de actuación.

En caso de que la fuerza que actúa sea la gravedad, el proceso de transporte se denomina sedimentación. El comportamiento de las moléculas depende de su masa; por lo tanto, en las de menor masa, la difusión podría contrarrestar la sedimentación. Para tales circunstancias, se puede conseguir que la componente de sedimentación prevalezca si se aplica un campo centrífugo suficientemente intenso creado de modo artificial. Las técnicas basadas en este fenómeno se denominan de centrifugación.

3.1.4.- Medida de la absorbancia

Una vez que las muestras han sido correctamente centrifugadas y filtradas, se vierten en las cubetas de metacrilato, que se introducirán en el espectro-fotómetro de ultravioleta. De este equipo, se obtiene la absorbancia asociada a la longitud de onda de máxima absorción, que como se cito anteriormente, corresponde a un valor de 611nm.

3.1.4.1.- Ley de Lambert-Beer

Como ya se ha comentado, la intensidad del haz emergente será $I = I_0 - I_a$ donde I_0 representa la radiación incidente e I_a , la intensidad de luz absorbida en su trayecto a través de la disolución. La ecuación que gobierna este comportamiento en soluciones acuosas es la ley de Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot l \cdot C} \quad (3.1)$$

En ella, C es la concentración del soluto, el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda considerada y l equivale a la longitud recorrida por la radiación dentro de la disolución.

En la práctica, se miden la transmitancia o la absorbancia; esta última magnitud adimensional se define como:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.2)$$



A partir de las dos ecuaciones anteriores, se deduce la ecuación de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (3.3)$$

Luego, queda claro que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de soluto o, en este caso, de contaminante.

3.1.4.2.- Recta de calibrado del índigo carmín

Una vez sabido que se puede relacionar absorbancia con concentración de un contaminante, se calculara la recta de calibrado del índigo carmín. A través de su pendiente se podrá relacionar ambos parámetros.

Seleccionando la longitud de onda máxima a la que absorbe el índigo carmín y utilizando una muestra patrón, de concentración conocida se puede obtener los datos de absorbancia frente a concentración, que debidamente representados dan lugar a una recta (Ec. Lambert-Beer) de calibrado. Para una muestra de concentración desconocida tan solo hay que medir su absorbancia a la longitud de onda del máximo e interpolar en la curva de calibrado el valor de la concentración.

Para construir dicha recta se prepararon 6 disoluciones de concentración conocida de índigo carmín, las concentraciones a examinar fueron:

$0,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $0,3 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $0,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $0,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 10^{-4}M ; $1,2 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Se comprobó que a partir de un valor de absorbancia, la Ley de Lambert-Beer dejaba de cumplirse. Por lo tanto, se han realizado todas las mediciones experimentales dentro del rango del cumplimiento de la ecuación.

3.1.4.3.- Espectro de absorción

El espectro de absorción de una molécula es la representación de su concentración y de su coeficiente de extinción molar en función de la longitud de onda de la luz incidente.

Puesto que la absorción tiene lugar en forma de transiciones discretas, tal representación debe ser el conjunto de las líneas, correspondientes a los saltos electrónicos permitidos en la molécula estudiada. No obstante, en la práctica, se dibuja como una curva continua formada por sus puntos superiores.

Además, en una disolución, la forma de este espectro depende en gran medida de su interacción con las moléculas del disolvente. Como consecuencia de esta gran influencia y de los diferentes modos vibracionales de cada estado electrónico, no se aprecian líneas discretas sino bandas de absorbancia. La longitud de onda a la que se detecta máxima absorbancia corresponde a la transición más probable.

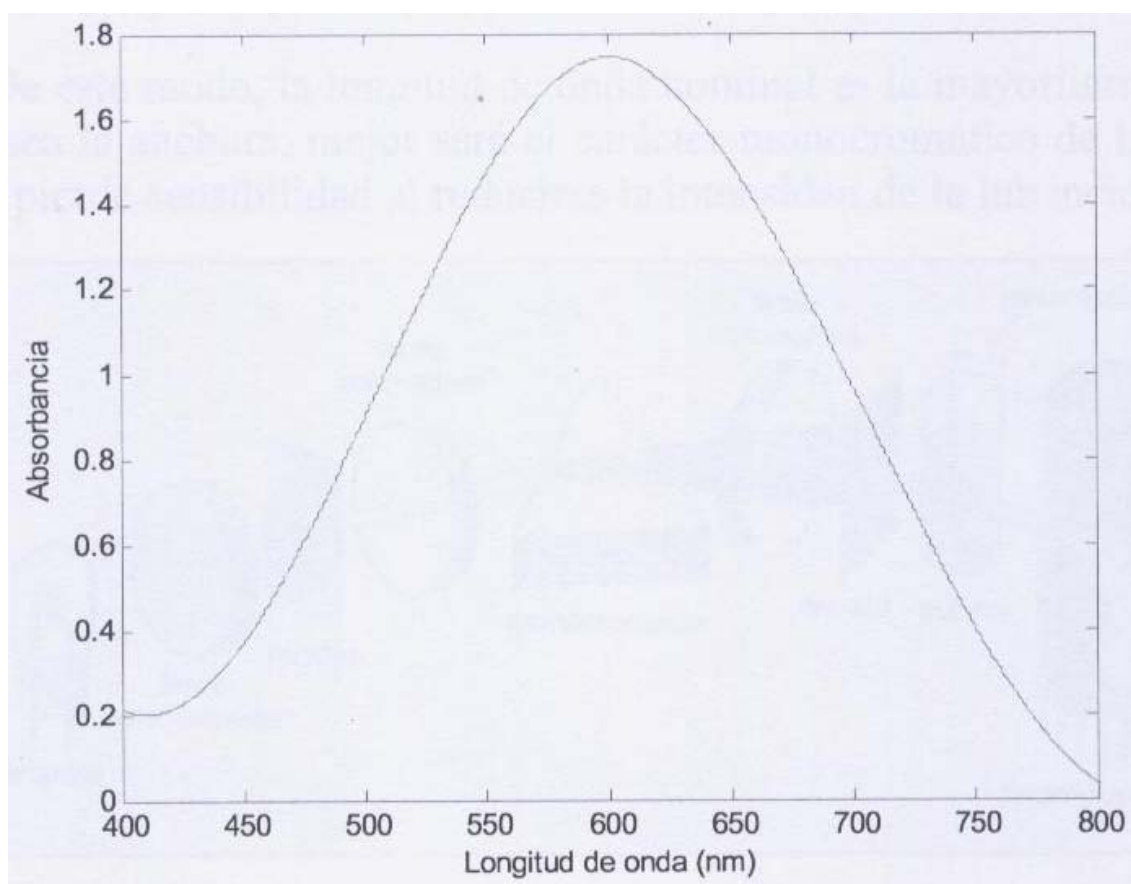


Figura 3.3 Espectro de absorbancia de índigo carmín con una concentración de 10^{-4} M.

3.1.4.4.- Espectrofotómetro

Estos aparatos se aplican a la medida experimental de la absorbancia de disoluciones. Para ello requieren, en primer lugar, una fuente de luz que emita en las longitudes de onda de la zona del espectro que se pretende cubrir.

Las lámparas comunes no irradian luz monocromática; por lo tanto, es necesario un sistema que permita descomponer estos haces policromáticos en toda la gama de frecuencias que los forman y seleccionar la longitud de onda que se busca. El elemento que hace esta discriminación posible es el monocromador. Previamente, para concentrar la radiación, se coloca un sistema de colimación.

Entre el monocromador y la muestra existe una rendija, a través de la cual debe pasar la radiación. Este elemento contribuye a que la luz no diverja, sino que se concentre sobre la muestra, al tiempo que colabora con la filtración de la longitud de onda de trabajo. Esta última función se debe a que la rendija tan solo permite el acceso de un pequeño intervalo de frecuencias, cuya amplitud queda determinada por su anchura.

De este modo, la longitud de onda nominal es la mayoritaria. Cuanto menor sea la anchura, mejor será el carácter monocromático de la medida, pero se pierde sensibilidad al reducirse la intensidad de la luz incidente.

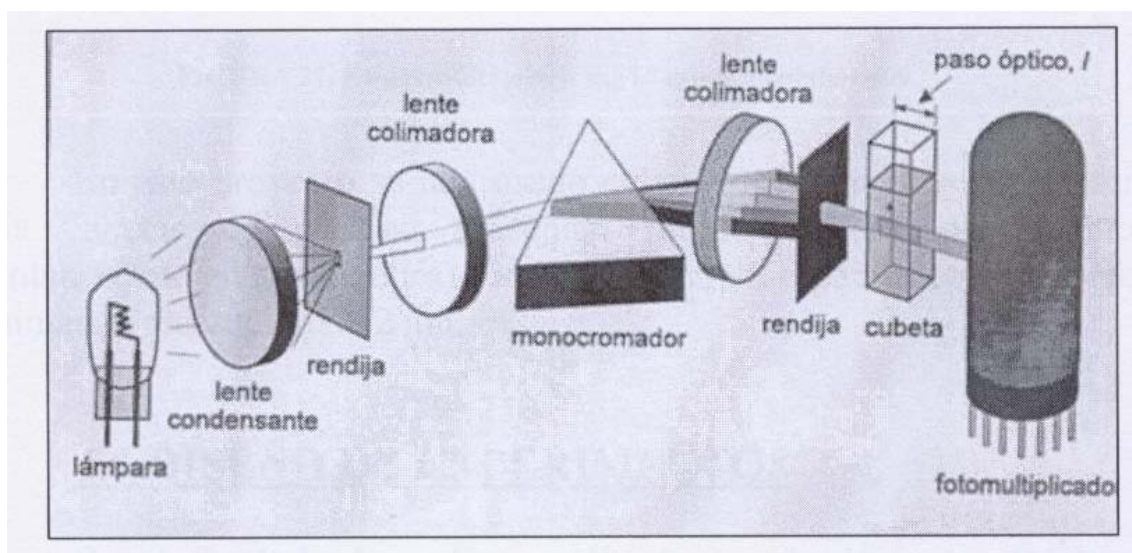


Figura 3.4 Esquema de un espectrofotómetro.

Además de todos los elementos representados en la figura 3.4, se dispone de un sistema de colimadores, lentes y espejos que sirven para colimar, orientar y enfocar, respectivamente, la luz desde la lámpara hasta la muestra y desde esta, al sistema de detección.

Por último, hay un compartimento en el que se alojan los recipientes, llamados cubetas, que contienen la disolución que se va a analizar y que han de ser transparentes a la radiación utilizada. Esta parte se encuentra aislada de la luz exterior para evitar su interferencia.

Una vez que la radiación ha atravesado la muestra, con la consecuente absorción de parte de ella, se necesita un dispositivo que detecte cual es la intensidad de la luz transmitida.



Figura 3.5 Espectrofotómetro usado experimentalmente.

En este proyecto se han usado cubetas rectangulares de metacrilato (las cubetas de plástico presentan problemas de adherimiento de contaminante en sus paredes) y de cuarzo en un espectrofotómetro modelo Shimadzu de 2nm.



3.1.5.- Determinación de la DQO

En el capítulo III, se explicó en detalle, el significado y procedimiento de la determinación de DQO. En este proyecto se evaluará la DQO de las muestras de degradación del contaminante de índigo carmín con la cantidad de compuestos susceptibles a oxidarse tras la fotocatálisis.

Para determinar el valor exacto de DQO de las distintas muestras, es necesario seguir el siguiente método, adaptado a las particularidades de este agua. En caso contrario, la multitud de factores que afectan a la medida pueden distorsionarla.

Las fases genéricas previas a cualquier análisis son:

- Centrifugado de la muestra (con el objetivo de eliminar el TiO_2 disuelto).
- Filtrado (eliminación completa del fotocatalizador).
- Tratamiento en el digestor para calcular la concentración de contaminantes.
- Enfriamiento de la muestra para evitar distorsión de la medida.

Es necesario indicar, que para facilitar el proceso experimental, la medida de DQO y absorbancia se realizaron en paralelo, de tal forma, las muestras fueron centrifugadas y filtradas y posteriormente se dividían en cubetas independientes para realizar la medida de absorbancia y DQO.

3.1.6.- Tratamiento en el digestor

La medida de la DQO de cualquier disolución exige un tratamiento previo. En este caso, se ha empleado el termostato LT200, que mantiene las disoluciones a una temperatura de 148°C durante 120 min.

El método de trabajo consiste en llenar cada cubeta de reactivos con 2 ml de la disolución cuya DQO se quiera determinar y, tras el periodo de calentamiento, dejar enfriar lentamente hasta 80°C . A continuación, las cubetas se extraen del digestor, se invierten

lentamente cuatro veces y se enfrían con agua hasta temperatura ambiente.

Como ya se ha dicho, se ha utilizado el termostato LT 200 de Lange. Consta de un bloque calefactor de temperatura controlada, que se puede variar entre 37 y 150°C, con nueve aberturas de 13mm de diámetro para las cubetas-test Dr.Lange.

El LT 200 presenta tres programas de temperatura fijos y 6 de libre programación. Tiene una velocidad de calentamiento de 20 a 148°C en 10 min. Y una estabilidad de $\pm 2^\circ \text{C}$.

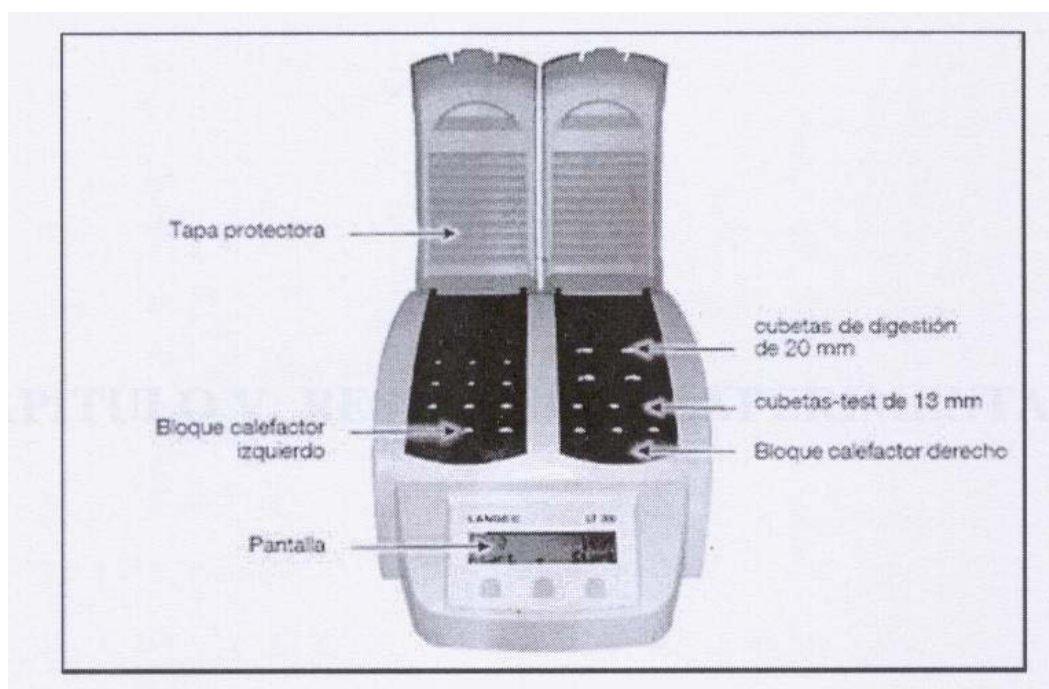


Figura 3.6 Digestor LT 200.

3.2.- FOTODEGRADACIÓN SOLAR DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

3.2.1.- Espectro de absorción del índigo carmín

En capítulos anteriores se afirmaba que la longitud de onda de máxima absorción era de 611 nm. Se ha comprobado experimentalmente este resultado, y es más, se ha verificado que bajo

modificaciones de pH y concentración de colorante ésta longitud de onda se mantiene constante.

El índigo carmín presenta una naturaleza ácido-base y se creyó conveniente este estudio, por si la influencia independiente del pH o combinada con la concentración de contaminante, influía en el espectro de absorción.

El resultado gráfico se muestra en la siguiente figura:

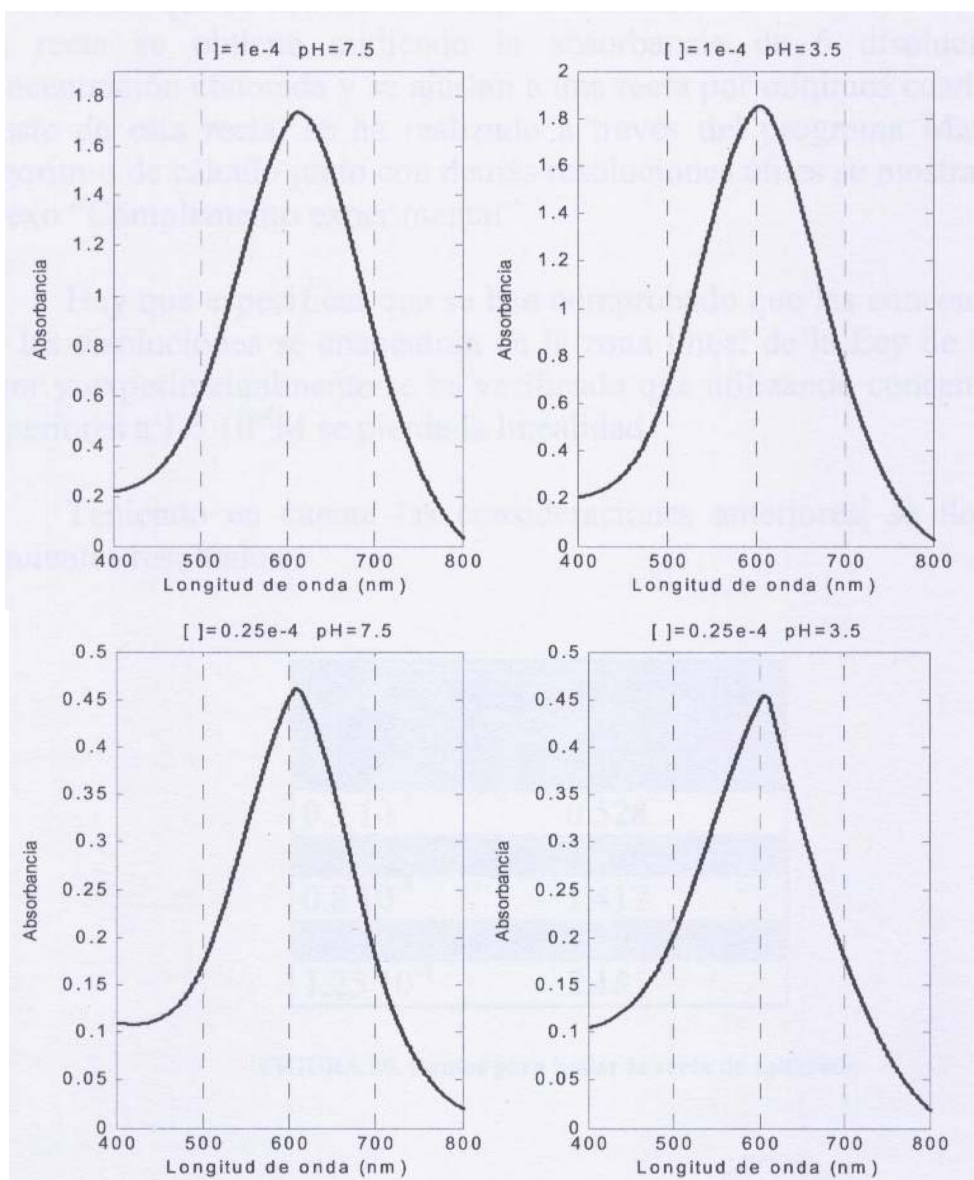


Figura 3.7 Espectro de absorción del índigo carmín.



Tras un análisis de los gráficos se puede concluir que el espectro no se ve modificado salvo, como es lógico, la intensidad de absorbancia. Como se comentó, según la ley de Lambert-Beer la absorbancia es un parámetro relacionado directamente con la concentración. En definitiva, tanto el pH como la interacción pH-concentración no influyen en la posición de los máximos de la banda del espectro y por tanto podemos asegurar que para todos los experimentos que se van a llevar a cabo, se medirá con la longitud de onda de máxima absorción 611 nm.

3.2.2.- Recta de calibrado del índigo carmín

Como se comentó anteriormente, la recta de calibrado del colorante, nos permite relacionar la concentración de índigo en agua y la absorbancia que se obtiene en el espectrofotómetro.

Hay que especificar que se han comprobado que las concentraciones de las disoluciones se encuentran en la zona lineal de la Ley de Lambert- Beer y experimentalmente se ha verificado que utilizando concentraciones superiores a $1.5 \cdot 10^{-4}$ se pierde la linealidad.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se llega a los siguientes resultados:

Tabla 3.1 Puntos para hallar la recta de calibrado.

Concentración (mol/l)	Absorbancia
0,1.10 ⁻⁴	0,161
0,3.10 ⁻⁴	0,528
0,6.10 ⁻⁴	1,028
0,8.10 ⁻⁴	1,417
10 ⁻⁴	1,759
1,25.10 ⁻⁴	2,155

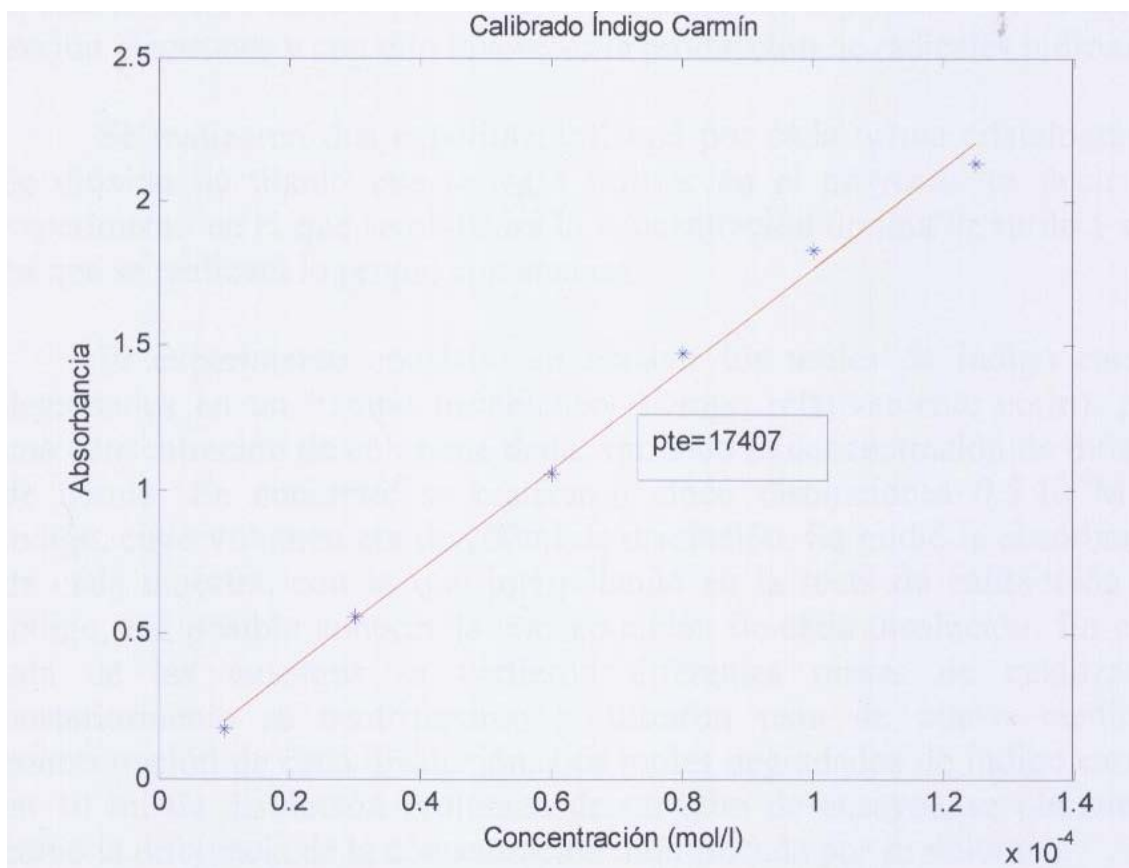


Figura 3.8 Recta de calibrado del índigo carmín.

Con los datos anteriormente mostrados, se ha calculado la recta de regresión siguiente:

$$Y = 17407.x \quad (3.3)$$

Donde y es el valor de la absorbancia y x , el de la concentración de índigo presente en el agua. Se ha conseguido un ajuste del 99,23%; además el hecho de que la recta pase por el origen, junto con el alto porcentaje de ajuste con una recta hace prever que apenas han existido errores experimentales.

3.2.3.- Concentración óptima de TiO_2

Se decidió oportuno calcular la concentración óptima de dióxido de titanio requerida para acelerar el proceso de oxidación. Por debajo de una cierta concentración de catalizador la acción catalizadora se ve mermada, por el contrario, se producen efectos de precipitación y sedimentación si se llega a la concentración de saturación, dando como resultado, problemas de dispersión de la radiación y lo que es más grave, produciéndose efectos de opacidad sobre otras moléculas de fotocatalizador, impidiendo de tal forma, excitar electrones y con ello favorecer la producción de radicales hidroxilo.

Se realizaron dos experimentos, uno por cada forma cristalográfica de dióxido de titanio que se va a utilizar, un experimento en el que se obtendrá la concentración óptima de rutilo y otro en que se realizará lo propio con anatasa.

El experimento consistió en obtener los moles de índigo carmín degradados en un tiempo instantáneo (tiempo relativamente corto), para una concentración de colorante dada, variando la concentración de dióxido de titanio. En concreto, se realizaron cinco disoluciones $0,5 \cdot 10^{-4}$ M de índigo, cuyo volumen era de 200 ml de disolución. Se midió la absorbancia de cada muestra, con lo que interpolando en la recta de calibración del índigo, era posible conocer la concentración de cada disolución. En cada una de las muestras se vertieron diferentes masas de catalizador, posteriormente se centrifugaron y filtraron para de nuevo medir la concentración de cada disolución. Los moles degradados de índigo carmín en 10 ml de disolución (volumen de un tubo de ensayo), se obtuvieron como la diferencia de la concentración multiplicada por su volumen.

Los resultados que se obtuvieron se muestran a continuación:

Tabla 3.2 Resultados para hallar la concentración óptima de TiO_2 .

Rutilo				Anatasa			
Masa TiO_2 (g)	$[\text{I}]_0$ (mol/l)	$[\text{I}]_f$ (mol/l)	moles	Masa (g)	$[\text{I}]_0$ (mol/l)	$[\text{I}]_f$ (mol/l)	moles
0,03	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$5,11 \cdot 10^{-5}$	10^{-9}	0,03	$5,35 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$
0,07	$4,98 \cdot 10^{-5}$	$4,93 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-9}$	0,07	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$5,29 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-9}$
0,1	$4,96 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-9}$	0,1	$5,53 \cdot 10^{-5}$	$5,43 \cdot 10^{-5}$	10^{-8}
0,15	$4,98 \cdot 10^{-5}$	$4,86 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-9}$	0,15	$5,38 \cdot 10^{-5}$	$5,31 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-9}$
0,20	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$	10^{-9}	0,20	$5,40 \cdot 10^{-5}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$	0

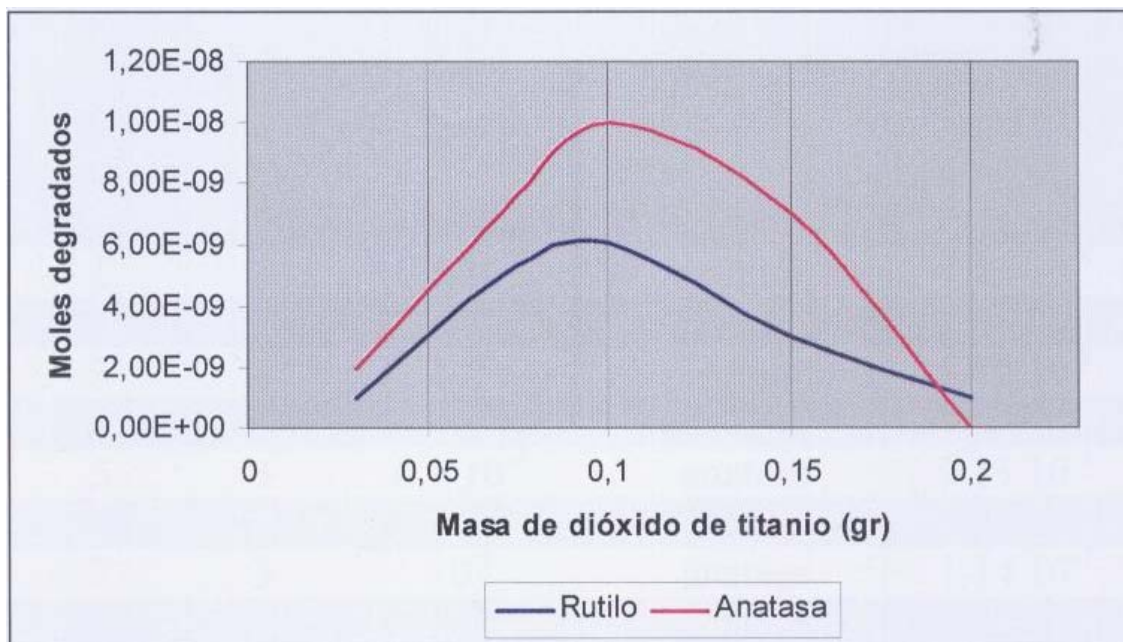


Figura 3.9 Gráfico para hallar la concentración óptima de TiO_2 .

El primer resultado inmediato, a la vista de este gráfico, es señalar que el máximo de degradación se consigue, para ambos compuestos, con una concentración de 0.1 g por cada 200 ml de disolución, o lo que es lo mismo 5 g/l. Como consecuencia de ello, en el diseño experimental se utilizará esta concentración para favorecer el proceso de oxidación. El segundo resultado interesante, radica en la mayor degradación conseguida con la anatasa con respecto al rutilo, este hecho, adelanta lo que en apartados siguientes se afirmará y es la mayor capacidad catalizadora de la anatasa.

3.2.4.- Diseño de experimentos

El diseño experimental empleado es un factorial 2^3 , cuyas variables de estudio son pH, concentración de índigo carmín y tipo de catalizador.

Tabla 3.3 Datos del diseño factorial 2³.

Nº ensayo	pH	Concentración (mol/l)	Catalizador	Velocidad de reacción (mol/l.s)	
a. Unidades originales de variables					
1	3	0,5.10 ⁻⁴	Rutilo	7,43.10 ⁻⁸	
2	7,5	0,5.10 ⁻⁴	Rutilo	1,04.10 ⁻⁷	
3	3	10 ⁻⁴	Rutilo	8,72.10 ⁻⁸	
4	7,5	10 ⁻⁴	Rutilo	1,38.10 ⁻⁷	
5	3	0,5.10 ⁻⁴	Anatasa	9,13.10 ⁻⁸	
6	7,5	0,5.10 ⁻⁴	Anatasa	1,26.10 ⁻⁷	
7	3	10 ⁻⁴	Anatasa	1,14.10 ⁻⁷	
8	7,5	10 ⁻⁴	Anatasa	1,57.10 ⁻⁷	
b. Unidades codificadas de variables					
1	-	-	-	7,43.10 ⁻⁸	
2	+	-	-	1,04.10 ⁻⁷	
3	-	+	-	8,72.10 ⁻⁸	
4	+	+	-	1,38.10 ⁻⁷	
5	-	-	+	9,13.10 ⁻⁸	
6	+	-	+	1,26.10 ⁻⁷	
7	-	+	+	1,14.10 ⁻⁷	
8	+	+	+	1,57.10 ⁻⁷	
pH		Concentración (mol/l)		Catalizador	
-	+	-	+	-	+
3	7,5	0,5.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	Rutilo	Anatasa

Del diseño experimental se pueden conseguir algunos resultados interesantes. Nos puede proporcionar la información que produce el efecto de una variable en la velocidad de degradación (por “efecto” de un factor se entiende el cambio en la respuesta de ir del nivel – al + de ese factor). Si quisiéramos obtener el efecto del pH habría que fijarse que en el ensayo 1 y 2, las velocidades de reacción se diferencian únicamente por el pH, es decir, la concentración y el tipo de catalizador son los mismos para ambas condiciones, lo mismo ocurre en el ensayo 3 y 4 ó 5 y 6 ó 7 y 8. En total hay cuatro medidas del efecto del pH, una en cada una de las cuatro combinaciones de condiciones de las otras variables, como se ve seguidamente.

Tabla 3.4 Cálculo del efecto principal del pH.

Condiciones en las que se hace la comparación		
Medida individual del efecto de cambiar el pH de 3 a 7,5	Concentración (mol/l)	Catalizador
$v_2 - v_1 = 2,97 \cdot 10^{-8}$ mol/l.s	$0,5 \cdot 10^{-4}$	Rutilo
$v_4 - v_3 = 5,08 \cdot 10^{-8}$ mol/l.s	10^{-4}	Rutilo
$v_6 - v_5 = 3,47 \cdot 10^{-8}$ mol/l.s	$0,5 \cdot 10^{-4}$	Anatasa
$v_8 - v_7 = 4,30 \cdot 10^{-8}$ mol/l.s	10^{-4}	Anatasa
Efecto principal del pH $3,96 \cdot 10^{-8}$ mol/l.s		

La media de estas cuatro medidas ($3,96 \cdot 10^{-8}$ mol/ l s) se llama efecto principal del pH. Mide el efecto medio del pH a todas las condiciones de las demás variables.

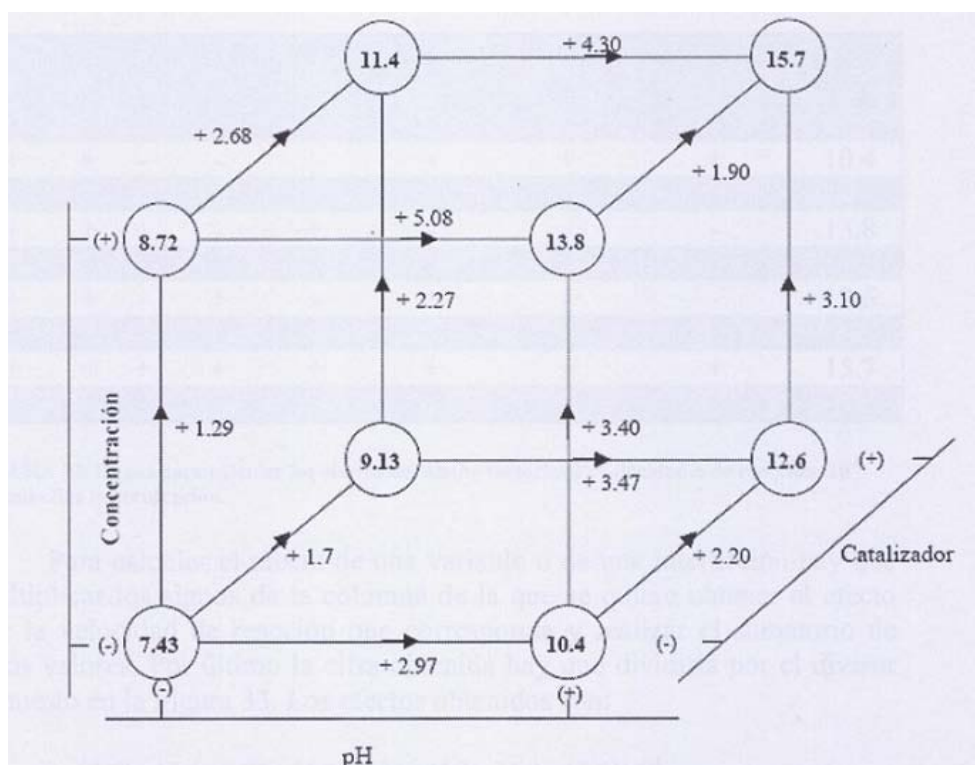


Figura 3.10 Representación geométrica del diseño factorial 2^3 (velocidades 10^{-8} mol/l s).



Debido a la simetría del diseño (véase figura 3.10) hay un conjunto similar de cuatro mediciones para el efecto de la concentración o de catalizador, para cada una de las cuales los niveles de las restantes variables son constantes.

En la figura 3.10, también se puede visualizar que existe interacción de dos factores, es evidente a partir de los datos, que el efecto del pH es mayor a altas concentraciones que a bajas. Las variables pH y concentración no se comportan de manera aditiva y se dice, por lo tanto que interaccionan.

3.2.4.1.- Método de los coeficientes de contrastes

Con el presente método se calculará de manera rápida y sencilla los efectos, para ello emplearemos la tabla de coeficientes de los contrastes. Los cálculos necesarios para obtener los efectos se pueden caracterizar por la tabla de signos de la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Signos para calcular los efectos del diseño factorial 2^3 . Velocidades de reacción 10^{-8} .

Media	pH	[]	Catal.	pH []	pH catal.	[] catal.	pH [] catal.	v.reac.
+	-	-	-	+	+	+	-	7,43
+	+	-	-	-	-	+	+	10,4
+	-	+	-	-	+	-	+	8,72
+	+	+	-	+	-	-	-	13,8
+	-	-	+	+	-	-	+	9,13
+	+	-	+	-	+	-	-	12,6
+	-	+	+	-	-	+	-	11,4
+	+	+	+	+	+	+	+	15,7
8	4	4	4	4	4	4	4	Divisor

Para calcular el efecto de una variable o de una interacción hay que multiplicar los signos de la columna de la que se quiere obtener el efecto por la velocidad de reacción que corresponda y realizar el sumatorio de estos valores. Por último la cifra obtenida hay que dividirla por el divisor expuesto en la Figura 3.15. Los efectos obtenidos son:



Capítulo III: TRABAJOS PREVIOS

$$Media = \frac{7.43 + 10.4 + 8.72 + 13.8 + 9.13 + 12.6 + 11.4 + 15.7}{8} \cdot 10^{-8} = 11 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{ls}$$

$$pH = \frac{(-7.43 + 10.4 - 8.72 + 13.8 - 9.13 + 12.6 - 11.4 + 15.7)}{4} \cdot 10^{-8} = 3.96 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{ls}$$

$$[] = \frac{(-7.43 - 10.4 + 8.72 + 13.8 - 9.13 - 12.6 + 11.4 + 15.7)}{4} \cdot 10^{-8} = 2.52 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{ls}$$

$$Catal. = \frac{(-7.43 - 10.4 - 8.72 - 13.8 + 9.13 + 12.6 + 11.4 + 15.7)}{4} \cdot 10^{-8} = 2.12 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{ls}$$

$$pH[] = \frac{(7.43 - 10.4 - 8.72 + 13.8 + 9.13 - 12.6 - 11.4 + 15.7)}{4} \cdot 10^{-8} = 7.31 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{ls}$$

$$pH_{-catal} = \frac{(7.43 - 10.4 + 8.72 - 13.8 - 9.13 + 12.6 - 11.4 + 15.7)}{4} \cdot 10^{-8} = -0.7 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{ls}$$

$$[]_{-catal} = \frac{(7.43 - 10.4 + 8.72 - 13.8 - 9.13 + 12.6 - 11.4 + 15.7)}{4} \cdot 10^{-8} = 1.7 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{ls}$$

$$pH_{-[]}_{-catal} = \frac{(-7.43 + 10.4 + 8.72 - 13.8 + 9.13 - 12.6 - 11.4 + 15.7)}{4} \cdot 10^{-8} = -3.2 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{ls}$$

3.2.4.2.- Desviaciones típicas de los efectos

Como no hay réplicas, no se dispone de ninguna estimación directa de la varianza. Pero podemos obtener una estimación si hacemos algunos supuestos. En particular, si suponemos despreciables todas las interacciones de dos y tres factores no relevantes, entonces esas interacciones de orden superior medirán diferencias debidas principalmente al error experimental.

Figura 3.6 Tabla para el cálculo de la desviación típica.

	Efecto	Efecto²
pH catal	-0,7 · 10 ⁻⁹	4,9 · 10 ⁻¹⁹
[] catal	1,7 · 10 ⁻⁹	2,89 · 10 ⁻¹⁸
pH [] catal	-3,2 · 10 ⁻⁹	1,02 · 10 ⁻¹⁷
	Suma	1,36 · 10 ⁻¹⁷

En consecuencia, un valor estimado para la varianza de un efecto con tres grados de libertad es $1.36 \cdot 10^{-17} / 3 = 4.54 \cdot 10^{-18}$. La desviación típica estimada de un efecto es pues $(4.54 \cdot 10^{-18})^{0.5} = 2.13 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l s}$.

Como consecuencia, los efectos estimados se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 3.7 Efectos estimados en el diseño factorial 2^3 .

Efectos principales	Estimación
Media	$(111 \pm 2,13) \cdot 10^{-9}$
pH	$(39,6 \pm 2,13) \cdot 10^{-9}$
[]	$(25,2 \pm 2,13) \cdot 10^{-9}$
Tipo TiO_2	$(21,2 \pm 2,13) \cdot 10^{-9}$
pH []	$(7,3 \pm 2,13) \cdot 10^{-9}$
pH tipo TiO_2	$(-0,7 \pm 2,13) \cdot 10^{-9}$
[] tipo TiO_2	$(1,7 \pm 2,13) \cdot 10^{-9}$
pH [] tipo TiO_2	$(-3,2 \pm 2,13) \cdot 10^{-9}$

3.2.4.3.- Interpretación de resultados

La comparación de las estimaciones con sus desviaciones típicas, sugiere que los efectos pH, concentración, tipo de catalizador y la interacción pH-concentración requieren una interpretación, mientras que los demás efectos podrían estar generados por el ruido.

El efecto principal de una variable debe ser interpretado individualmente sólo cuando no haya evidencia de que esa variable interacciona con otras. Cuando hay evidencias de una o más interacciones, las variables que interaccionan se deben interpretar conjuntamente.

En la **tabla 3.7** se puede ver un efecto grande del pH y de la concentración. Pero como ambas variables interaccionan (la interacción pH [] es $(7.3 \pm 2.13) \cdot 10^{-9}$), nada se comentará sobre el efecto del pH y de la concentración de manera independiente. El efecto principal del tipo de catalizador es $(25.2 \pm 2.13) \cdot 10^{-9}$ y en este caso no hay evidencias de ninguna interacción en la que intervenga el catalizador. Por lo tanto se pueden sacar las siguientes conclusiones provisionales:

1. El efecto del tipo de catalizador es aumentar en $25.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l s}$ la velocidad de reacción, y esto sucede independientemente de los niveles de las otras variables.
2. Los efectos del pH y concentración no se pueden interpretar separadamente debido a la existencia de la interacción entre ambas variables y se interpretan mejor utilizando la tabla de doble entrada de la **figura 3.11**, que surge como consecuencia de escoger los planos catalizador (-) y catalizador (+) de la **tabla 3.5** y combinarlos mediante la media aritmética.

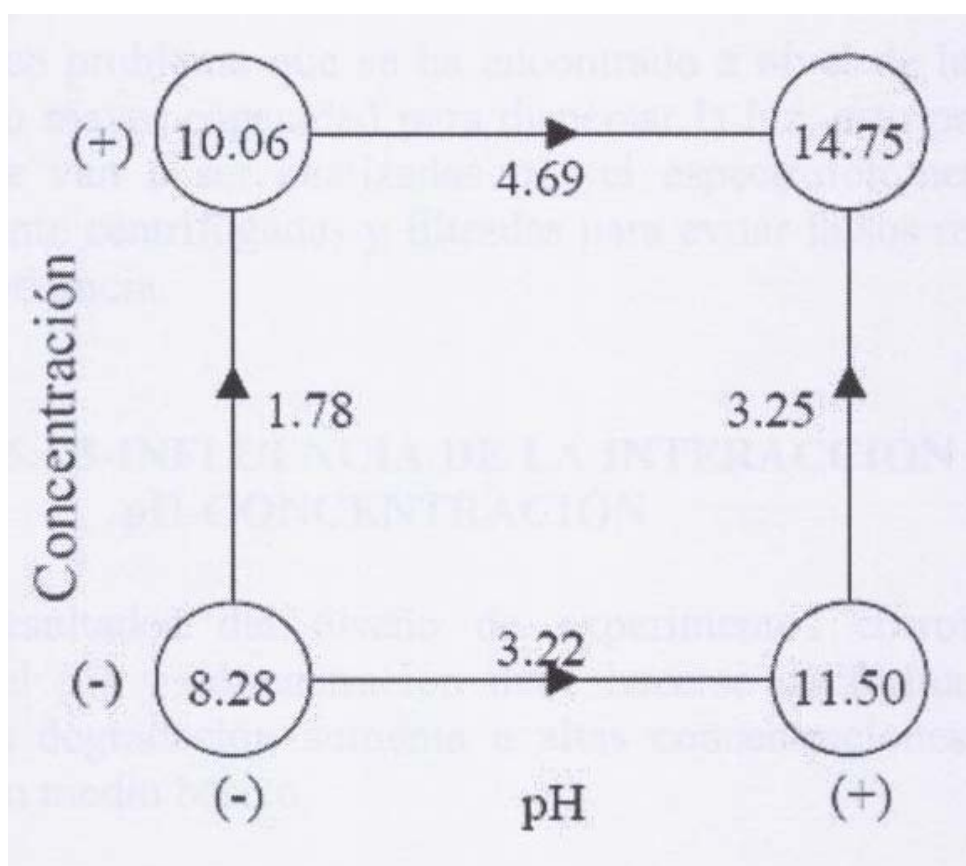


Figura 3.11 Interacción geométrica pH-concentración. Velocidades 10^{-8} mol/l.s .

La interacción surge evidentemente de una diferencia de sensibilidad al cambio de pH para las dos concentraciones. Para una concentración de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($[] = (-)$) el efecto del pH es de $3.22 \cdot 10^{-8} \text{ moles/l s}$ pero para una concentración de 10^{-4} M ($[] = (+)$) es de $4.69 \cdot 10^{-8} \text{ moles/l s}$.



3.2.4.4.- Influencia del catalizador

Mediante la interpretación de resultados del diseño factorial se comprueba que la velocidad de reacción y con ello el proceso de fotodegradación se ve favorecido con el uso de anatasa en contraposición del rutilo. Como se analizó anteriormente, la anatasa es más efectiva, en términos fotocatalíticos, que el rutilo. Esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de foto adsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja velocidad relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Además, como se comprobó, la superficie por unidad de masa molecular es mayor en la anatasa que en el rutilo, lo que implica una mayor aceptación de fotones por unidad de área. Esto concuerda con lo presentado en el apartado “concentración óptima de TiO_2 ”, que se ha expuesto en este mismo capítulo.

El único problema que se ha encontrado a nivel de laboratorio a la anatasa, es su mayor capacidad para dispersar la luz, esto produce que las muestras que van a ser analizadas por el espectrofotómetro deben ser cuidadosamente centrifugadas y filtradas para evitar falsos resultados en la toma de absorbancia.

3.2.4.5.- Influencia de la interacción pH-concentración

Los resultados del diseño de experimentos corroboran que la influencia del pH y concentración debe hacerse de forma conjunta. La velocidad de degradación aumenta a altas concentraciones de colorante disuelto en un medio básico.

Como se estudió anteriormente, la concentración de contaminante estaba relacionada de manera potencial con la concentración a través de la constante cinética y del orden de reacción; $v = k[I]^n$. Por tanto, desde un punto de vista industrial es interesante trabajar con aguas con alta concentración de contaminante para favorecer su degradación, sin embargo, existe un máximo de saturación donde esta afirmación deja de ser cierta, debido a una falta de electrolito y por tanto una falta de iones hidroxilo, evitando en definitiva la producción de radicales hidroxilo que son los que generan el proceso oxidativo. Otro problema que ocurre con altas concentraciones de



contaminante, es que la radiación ultravioleta no puede atravesar la masa de reacción, y quedan moléculas de colorante sin irradiar.

A pH básico, o mejor dicho, a pH superior al punto isoelectrico del rutilo y anatasa, la superficie de fotocatalizador se carga negativamente. Como la estructura del indigo carmín es catiónica, se produce un efecto beneficioso entre ambos, favoreciendo la interacción entre ambos y con ello la eficiencia en la producción de radicales hidroxilo se incrementa. Además un aumento en la concentración de indigo carmín favorece este proceso de interacción, ya que aumenta la superficie catalítica. De esta forma se justifica la interacción entre pH y concentración y por tanto trabajar a altas concentraciones de colorante y pH lleva consigo resultados positivos en la fotodegradación.

3.2.4.6.- Cinética de degradación

Paralelamente al diseño de experimentos, donde se analizaba la influencia de diversas variables sobre la velocidad de reacción, se ha realizado un estudio cinético para cada ensayo (8 ensayos en un diseño factorial 2³). En cada uno se ha obtenido la constante cinética y el orden de reacción del proceso de oxidación. También se ha calculado el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos experimentales y a través del cual, es posible realizar estimaciones de tiempo de degradación.

Primeramente se analizará gráfica y matemáticamente los modelos que se ajustan a los datos. Todos los ajustes son rectas que se han obtenido mediante la técnica de mínimos cuadrados y cuyos coeficientes de determinación R (porcentaje de ajuste de los datos con el modelo) se han obtenido para verificar la calidad del ajuste. La **tabla 3.8** muestra para cada ensayo el modelo matemático empleado y el tiempo y porcentaje de degradación en el que el sistema no evoluciona más, de forma, que el sistema ha llegado al estado estacionario.



Tabla 3.8 Ajuste de los datos experimentales a un modelo matemático.

Nº ensayo	pH	[]	Catal	Modelo	R (%)	t. sat (min)	% Degrad
1	-	-	-	$[] = -7,47 \cdot 10^{-8}t + 5,53 \cdot 10^{-5}$	99,98	682	92
2	+	-	-	$[] = -10,34 \cdot 10^{-8}t + 5,08 \cdot 10^{-5}$	99,90	450	91
3	-	+	-	$[] = -8,62 \cdot 10^{-8}t + 10,94 \cdot 10^{-5}$	99,99	1220	96
4	+	+	-	$[] = -13,79 \cdot 10^{-8}t + 10,35 \cdot 10^{-5}$	99,75	718	95
5	-	-	+	$[] = -9,19 \cdot 10^{-8}t + 5,29 \cdot 10^{-5}$	99,79	528	92
6	+	-	+	$[] = -12,64 \cdot 10^{-8}t + 5,19 \cdot 10^{-5}$	99,64	376	91
7	-	+	+	$[] = -11,49 \cdot 10^{-8}t + 10,71 \cdot 10^{-5}$	99,91	895	96
8	+	+	+	$[] = -15,51 \cdot 10^{-8}t + 10,90 \cdot 10^{-5}$	99,84	675	96

A la vista de los resultados se pueden confirmar diversas ideas. En primer lugar se comprueba que para todos los ensayos, el grado de ajuste de los puntos experimentales con una recta es bastante aproximado. Otro resultado interesante es el alto porcentaje de mineralización en todos los ensayos, superando en todos ellos el 91% de descomposición. En el mejor de los casos el tiempo de degradación para un experimento cuya concentración de partida era de $0,5 \cdot 10^{-4}$ M ($[] = (-)$) es de 376 minutos, aproximadamente unas 6 horas y 15 minutos, la degradación máxima más rápida para una concentración de 10^{-4} M ($[] = (+)$) ha sido de 675 minutos, unas 11 horas y 15 minutos.

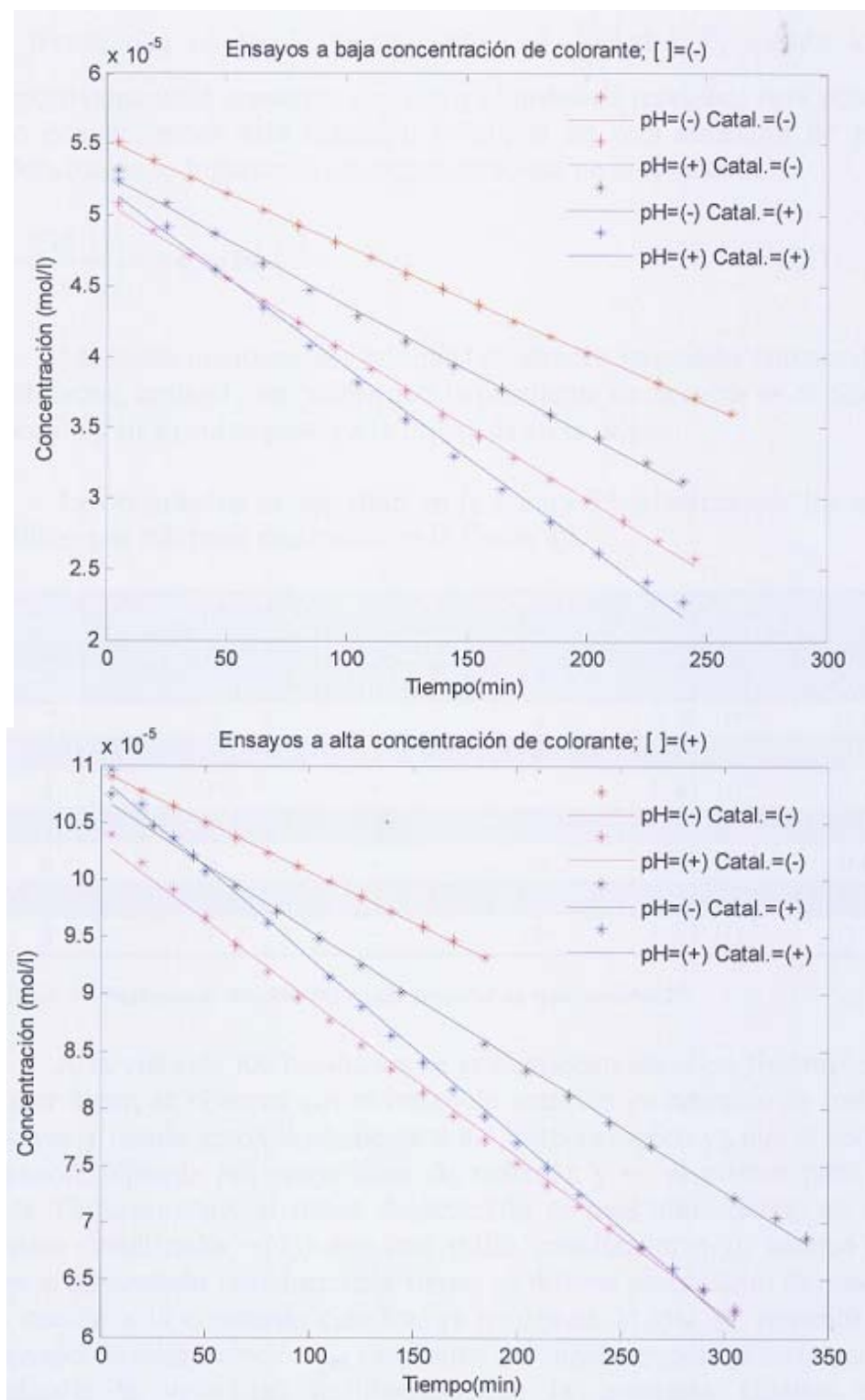


Figura 3.12 Gráficas de los puntos obtenidos en el experimento.

La velocidad de degradación de un contaminante depende potencialmente de la concentración del mismo, de forma que se puede escribir que $v = -\frac{d[]}{dt} = k[]^n$, siendo k y n respectivamente la constante cinética y el orden de reacción. Para obtener k y n convertiremos esta ecuación potencial en otra ecuación de primer orden, tomando logaritmos en ambos términos de la igualdad:

$$\ln\left(-\frac{d[]}{dt}\right) = \ln k + n \ln[] \quad (3.4)$$

Mediante un ajuste por mínimos cuadrados se podrán obtener dichos parámetros, teniendo en cuenta que la pendiente de la recta es el orden de reacción y $\ln(k)$ corresponde a la ordenada en el origen.

Los resultados se muestran en la **tabla 3.9** mientras que los ajustes por mínimos cuadrados en la **figura 3.13.a), b), c) y d)**.

Tabla 3.9 Parámetros cinéticos del diseño factorial de experimentos 2³.

Nº ensayo	pH	[]	Catal.	k	n
1	-	-	-	2,10.10 ⁻⁶	0,34
2	+	-	-	6,70.10 ⁻⁶	0,41
3	-	+	-	1,97.10 ⁻⁶	0,34
4	+	+	-	1,47.10 ⁻⁴	0,74
5	-	-	+	2,49.10 ⁻⁵	0,56
6	+	-	+	7,02.10 ⁻⁵	0,62
7	-	+	+	2,37.10 ⁻⁵	0,57
8	+	+	+	1,63.10 ⁻⁴	0,74

A la vista de los resultados se comprueban diversos fenómenos. En primer lugar, se observa que el orden de reacción es parecido en todos los ensayos y tiende aproximadamente a 0.5, esto es lógico ya que el orden de reacción depende del mecanismo de reacción y es el mismo para todos ellos. Curiosamente, el orden de reacción es más alto cuando se utiliza anatasa (catalizador = (+)) que con rutilo (catalizador = (-)), aunque como hemos comentado anteriormente tienen el mismo mecanismo de reacción. En cuanto a la constante cinética, se evidencia lo que se comentó en el apartado de interpretación de resultados del diseño experimental cuando se analizaba la velocidad de degradación, la constante cinética se ve favorecida a pH-concentración altos y cuando se utiliza anatasa como fotocatalizador.

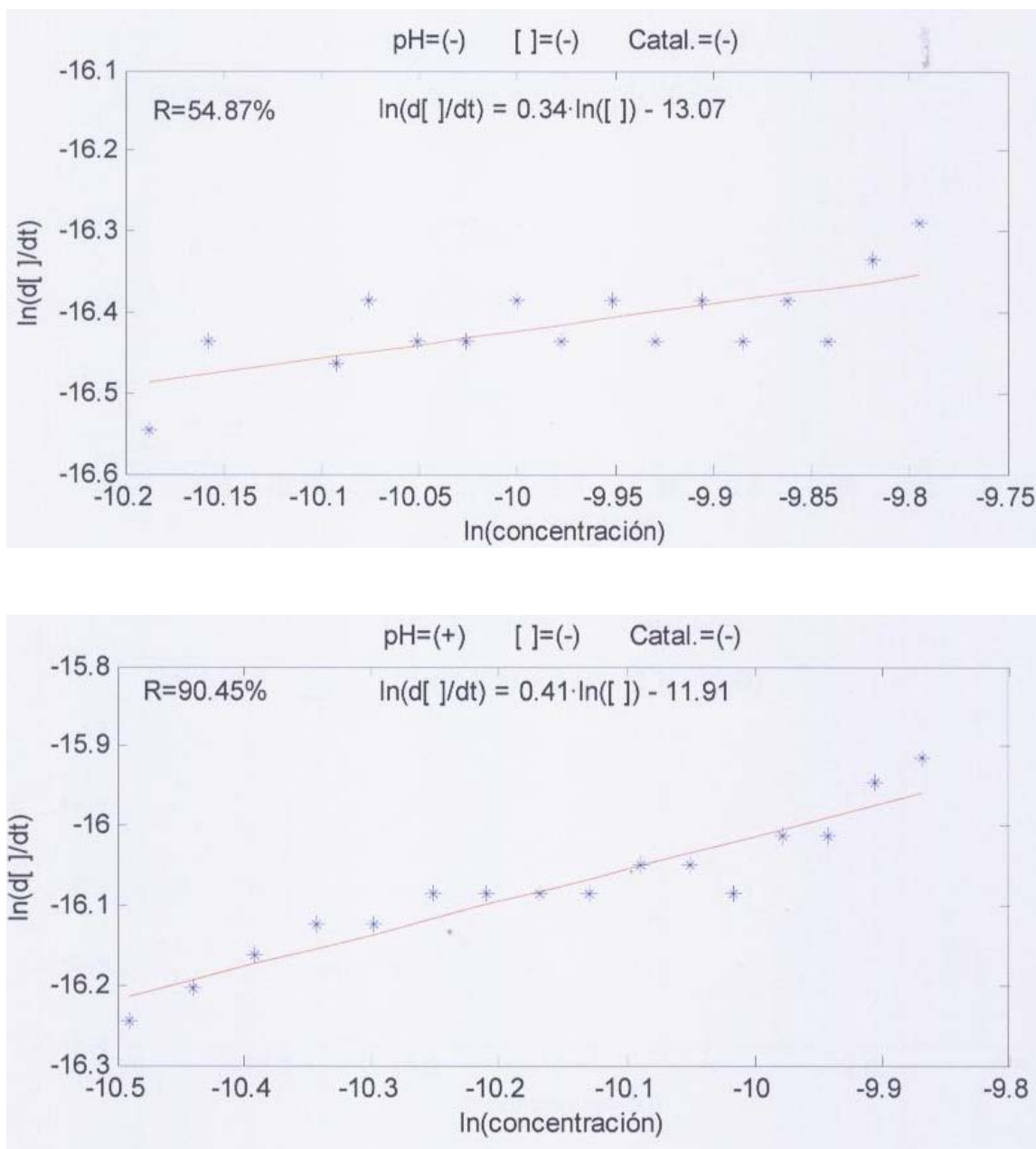


Figura 3.13.a) Resultado gráfico del estudio cinético para $R = 54,87\%$ y $R=90,45\%$.

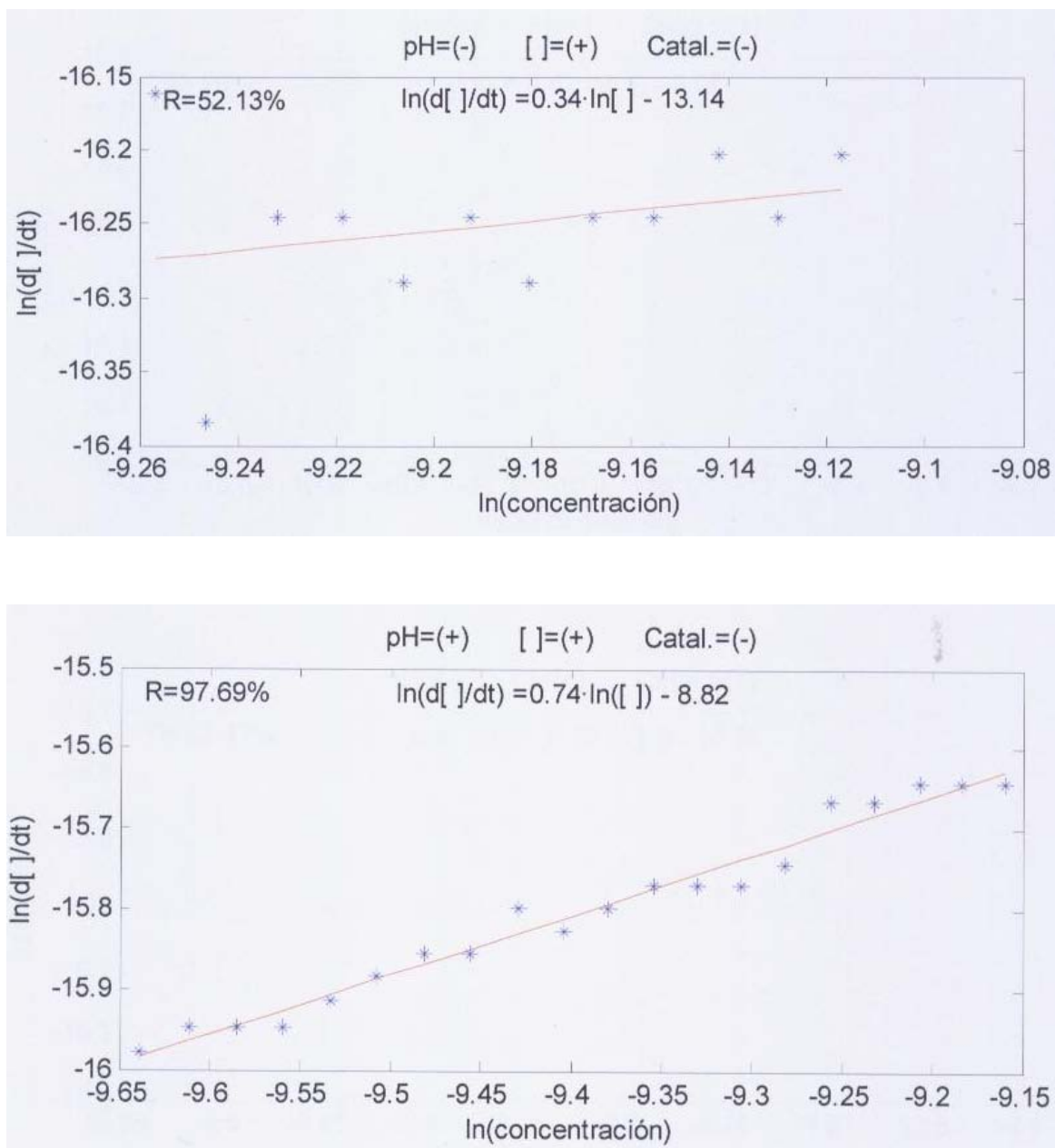


Figura 3.13.b) Resultado gráfico del estudio cinético para $R = 52,13\%$ y $R = 97,69\%$.

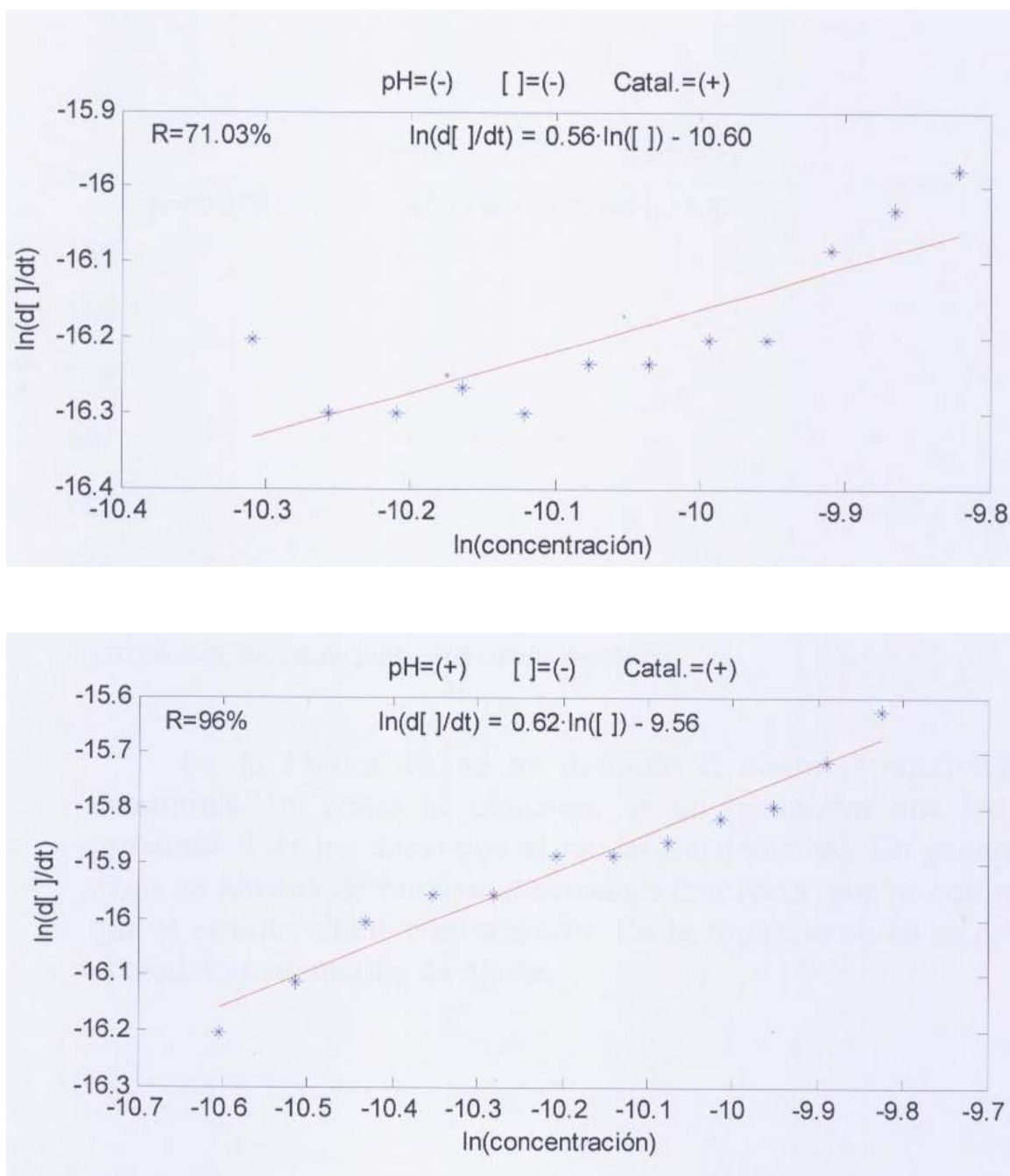


Figura 3.13.c) Resultado gráfico del estudio cinético para R = 71,03 % y R=96%.

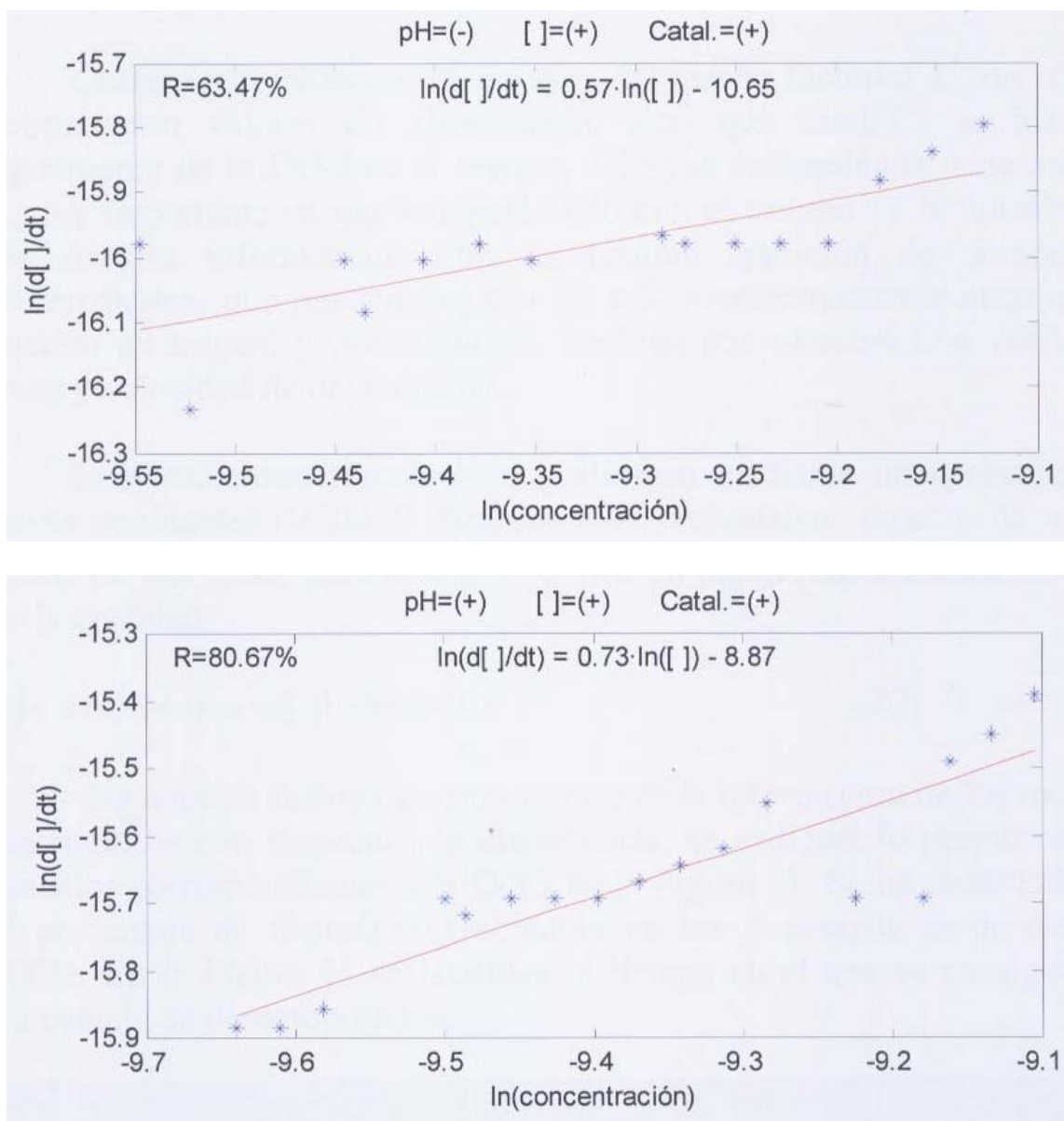


Figura 3.13.d) Resultado gráfico del estudio cinético para $R = 63,47\%$ y $R=80,67\%$.

En la figura 3.13.a), b), c) y d), se ha definido R como el coeficiente de determinación, como se comentó, es un parámetro que indica la proximidad de los datos con el modelo matemático. En general, los datos se ajustan de manera adecuada a una recta, por lo que se cree que el estudio cinético es correcto. En la figura también se presenta el modelo matemático de ajuste.

3.2.5.- Determinación de la DQO

Cuando se realizaron los ensayos del diseño factorial 2^3 , no sólo se determinaron valores de absorbancia, sino que también se hizo un seguimiento de la DQO en el tiempo, del agua contaminada. Este análisis es muy importante ya que comparándolo con el estudio de la absorbancia nos arrojará información sobre la posible aparición de compuestos intermediarios, que pueden llegar a ser más contaminantes incluso que el reactivo en origen, y por supuesto, también nos ofrecerá una visión del grado y velocidad de degradación.

Los resultados obtenidos se graficaron mediante interpolación, las curvas resultantes de los 8 experimentos presentaban aspectos de curvas exponenciales, por lo que se vio conveniente ajustar dichas curvas a exponenciales negativas. Sin embargo, para poder ajustar por mínimos cuadrados los datos experimentales, es necesario que los mismos tomen la forma de una recta, para lo cual se aplicaron logaritmos a ambos términos de la igualdad.

$$[] = a \cdot \exp(-bt) \Rightarrow \ln([]) = \ln(a) - bt \quad (3.5)$$

De manera análoga a como se mostró la información de los modelos matemáticos con respecto a la absorbancia, se realizará lo propio con los modelos correspondientes a la DQO en la **tabla 3.10**. Se ha observado que el porcentaje de degradación obtenido en los 8 ensayos es de casi del 100%. En la **tabla 3.10** se facilitará el tiempo en el que se consigue este porcentaje de descomposición.

Tabla 3.10 Modelo matemático de la DQO.

Nº ensayo	pH	[]	Catal.	Modelo	R (%)	t.sat (min)
1	-	-	-	$[] = 131 \cdot \exp(-6,96 \cdot 10^{-3}t)$	95	662
2	+	-	-	$[] = 102 \cdot \exp(-9,97 \cdot 10^{-3}t)$	91	462
3	-	+	-	$[] = 1005 \cdot \exp(-6,16 \cdot 10^{-3}t)$	99	1121
4	+	+	-	$[] = 910 \cdot \exp(-1,03 \cdot 10^{-2}t)$	98	671
5	-	-	+	$[] = 117 \cdot \exp(-8,75 \cdot 10^{-3}t)$	98	526
6	+	-	+	$[] = 112 \cdot \exp(-1,49 \cdot 10^{-2}t)$	96	309
7	-	+	+	$[] = 1005 \cdot \exp(-8,36 \cdot 10^{-3}t)$	98	826
8	+	+	+	$[] = 1070 \cdot \exp(-1,27 \cdot 10^{-2}t)$	96	544

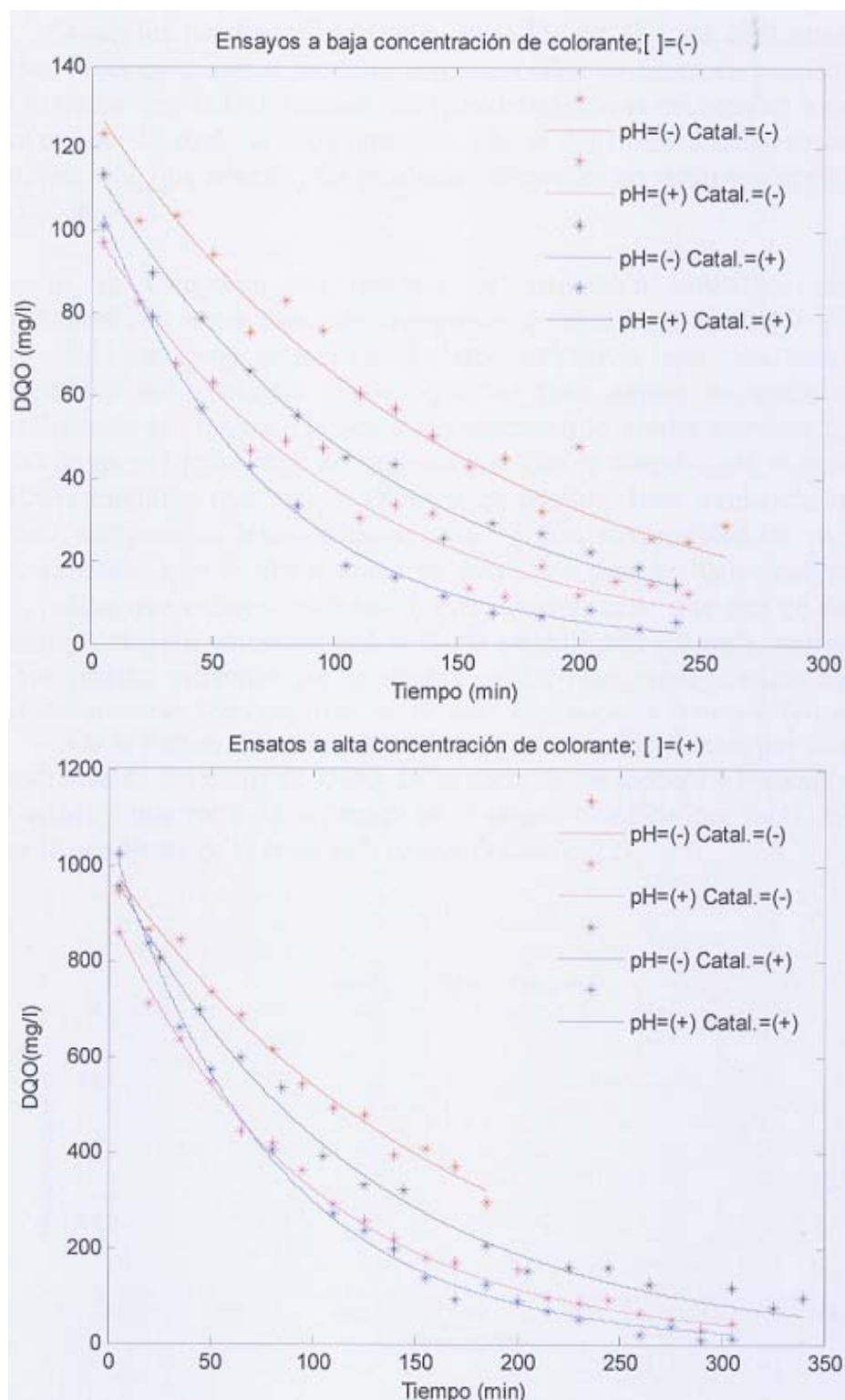


Figura 3.14 Representación gráfica de la DQO respecto al tiempo.



Según los resultados mostrados en la **tabla 3.10 y figura 3.14** el ajuste de los puntos experimentales a modelos exponenciales es bastante preciso. Hay que destacar que la DQO estabiliza aproximadamente en cero en todos los ensayos, por lo cual, en este punto, no sólo se considerará descomposición completa sino que además, los productos presentes no serán susceptibles de oxidación.

Si se comparan los tiempos de saturación obtenidos para la absorbancia con respecto a los conseguidos en el análisis de DQO (**tablas 3.8 y 3.10**) son muy parecidos, lo que evidencia que los resultados presentados son bastante fiables, ya que para ambos experimentos la estabilización se alcanza a la vez. Otro aspecto que resulta interesante, es el hecho de que el porcentaje de degradación con la absorbancia nunca llega al 100% mientras que con la DQO si es posible. Esto evidencia que se forman compuestos intermediarios que no son susceptibles de oxidarse más, es decir, que la absorbancia se estabilice para un valor mayor que cero, indica que existe concentración de contaminante que aun no ha sido descompuesto, sin embargo, que la DQO estabilizada sea nula implica que los compuestos presentes no se pueden oxidar más, como consecuencia al final del proceso fotocatalítico se forman compuestos intermediarios, (que no conocemos su naturaleza), que no son capaces de oxidarse.

En la **figura 3.15.a), b), c) y d)** se muestran las gráficas de los ajustes por mínimos cuadrados de los datos de DQO. Si se parte de un modelo $y = a \cdot \exp(-bt)$ y se ajusta a una recta, la ordenada en el origen coincide con $\ln(a)$, mientras que la pendiente de la recta es b (véase Ecuación 3.5).

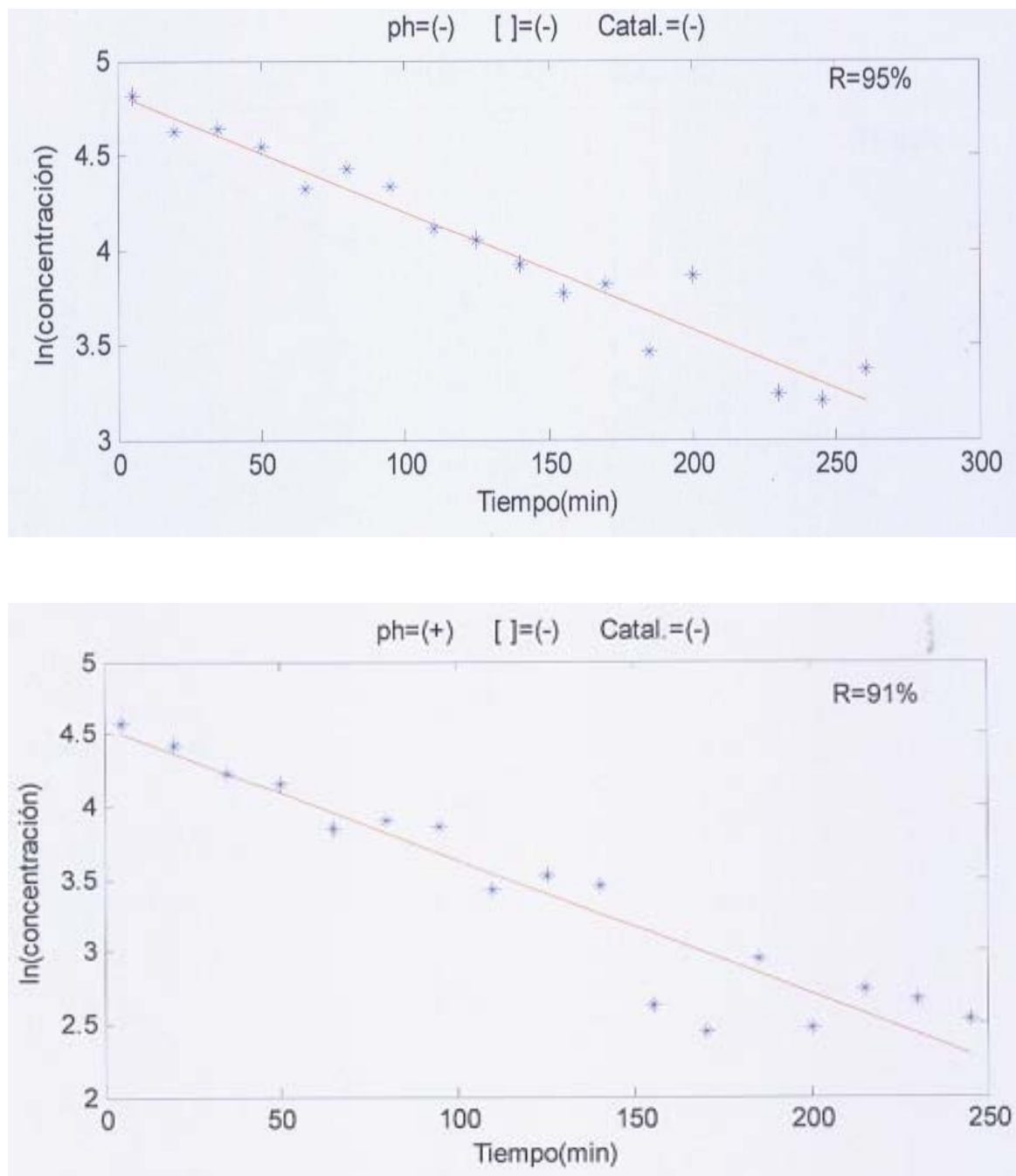


Figura 3.15.a) Gráficas de ajustes por mínimos cuadrados de la DQO para $R=95\%$ y $R=91\%$.

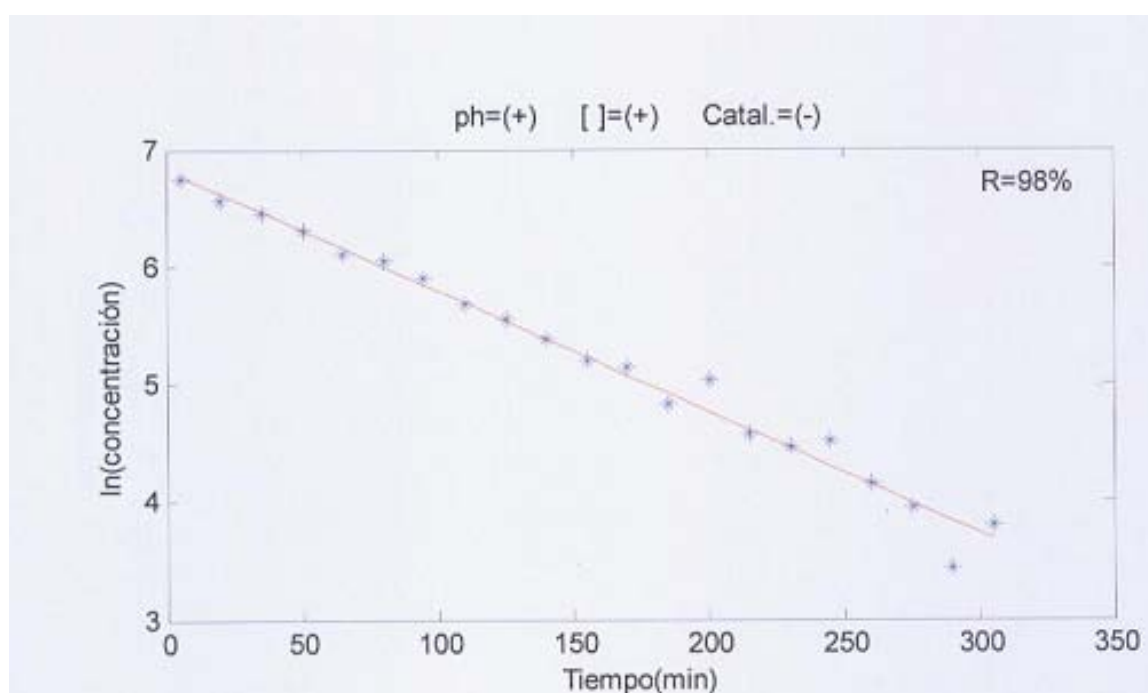
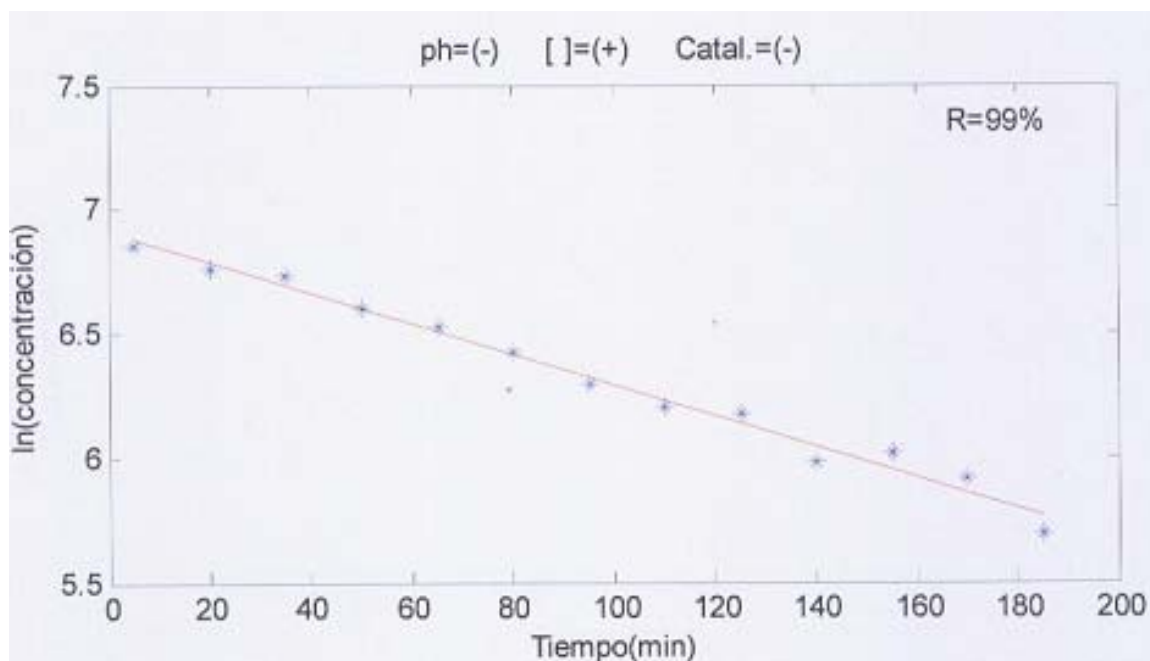


Figura 3.15.b) Gráficas de ajustes por mínimos cuadrados de la DQO para $R=99\%$ y $R=98\%$.

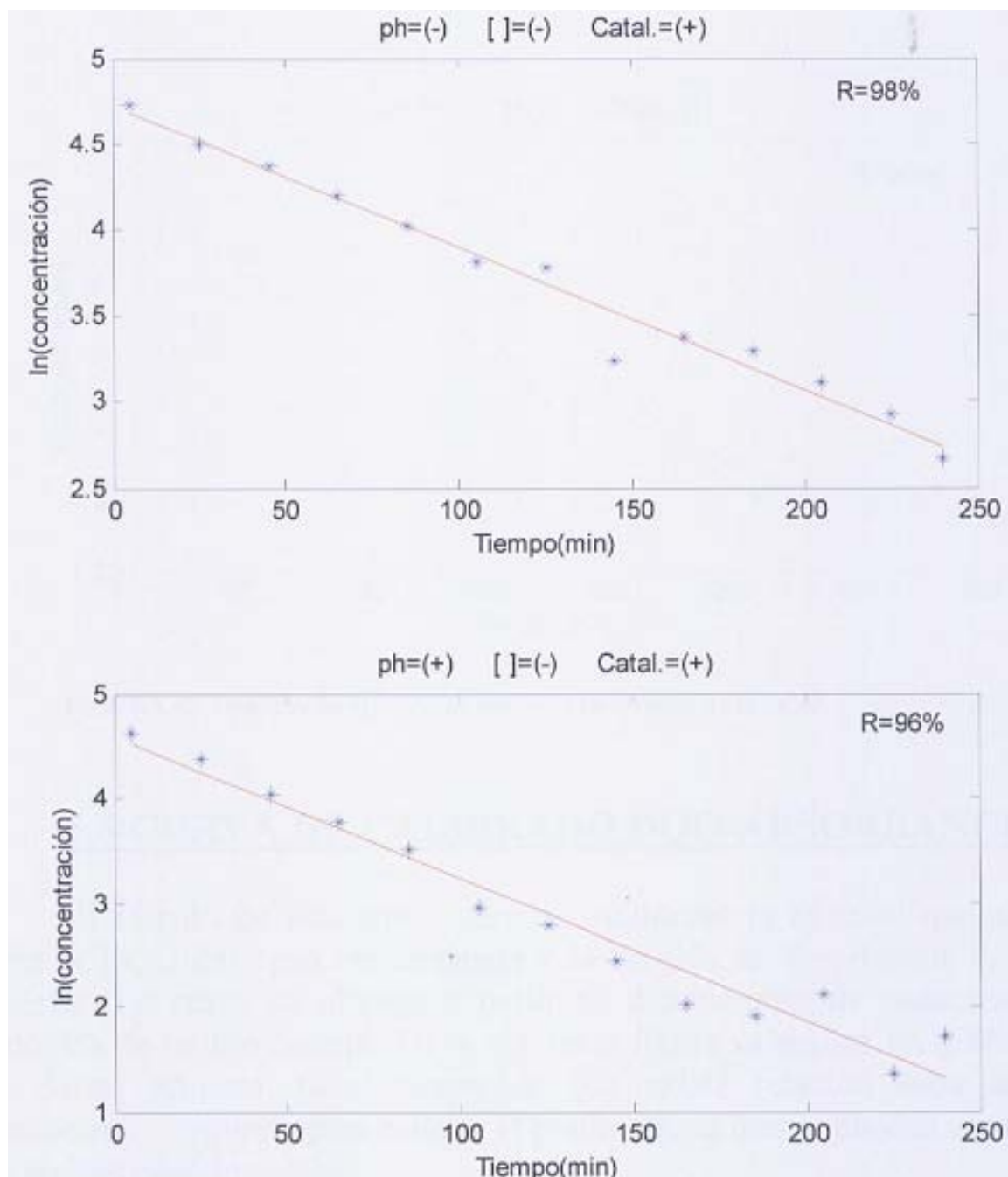


Figura 3.15.c) Gráficas de ajustes por mínimos cuadrados de la DQO para $R=98\%$ y $R=96\%$.

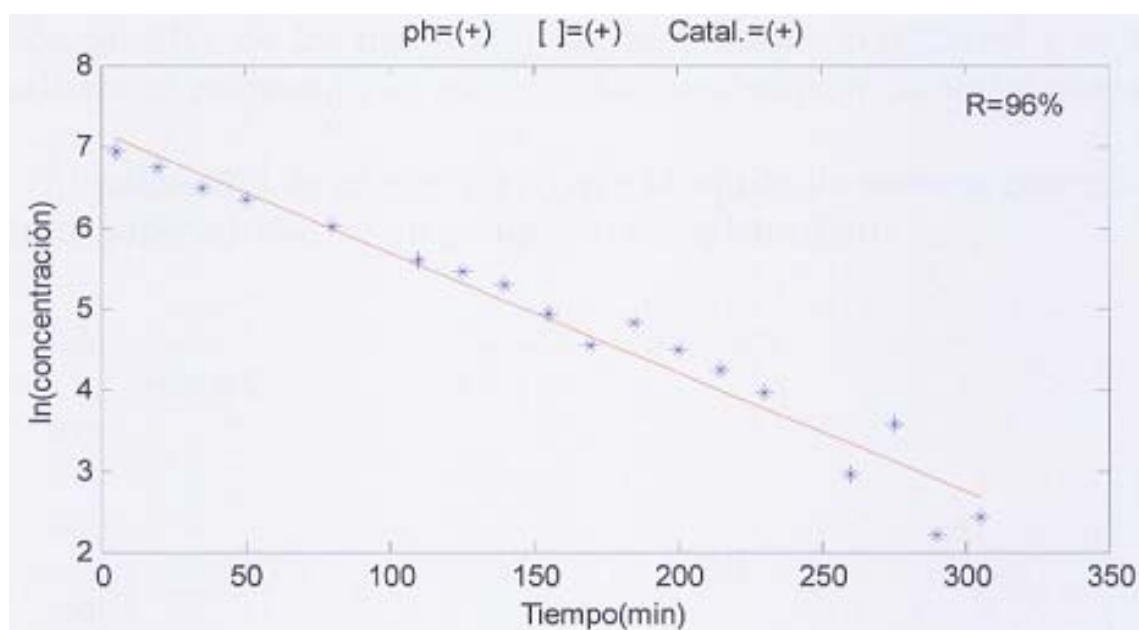
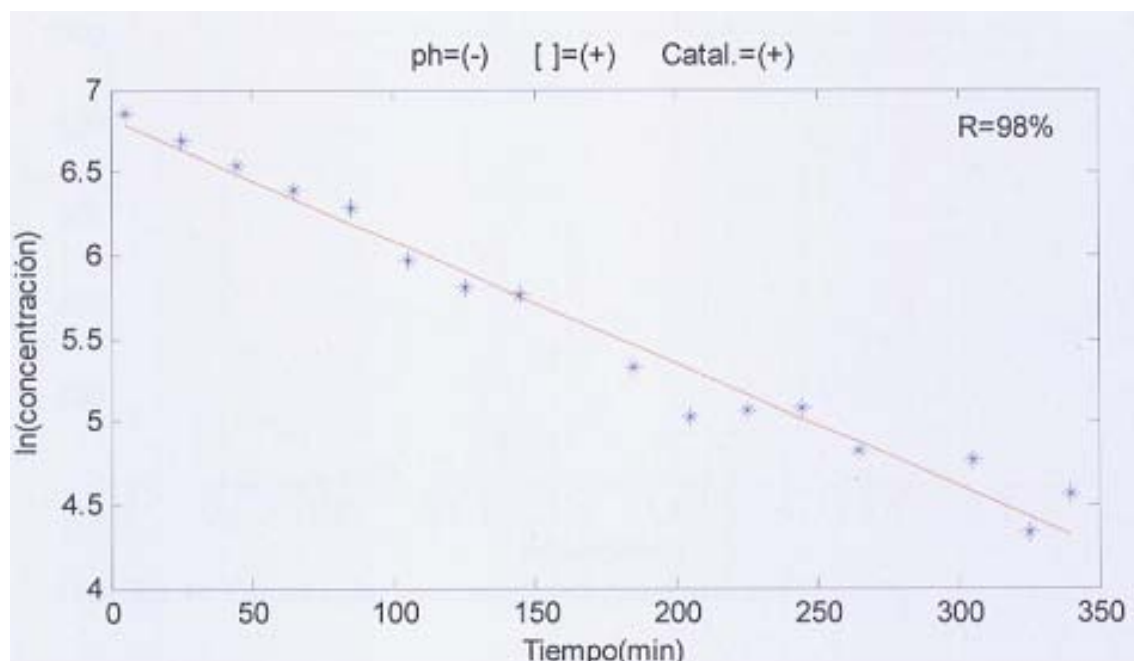


Figura 3.15.d) Gráficas de ajustes por mínimos cuadrados de la DQO para R=98% y R=96%.

▪ **Curva de calibrado DQO-Absorbancia**

El cálculo de esta curva permite establecer la relación que existe, entre la DQO del agua contaminada y la medida de absorbancia de cada muestra. La curva se obtiene a partir de disoluciones de concentración conocida de índigo carmín. En la siguiente figura se realiza un gráfico de los datos, primero, para comprobar que existe relación entre ambos parámetros y segundo para estimar el polinomio al que se pueden equiparar los puntos experimentales.

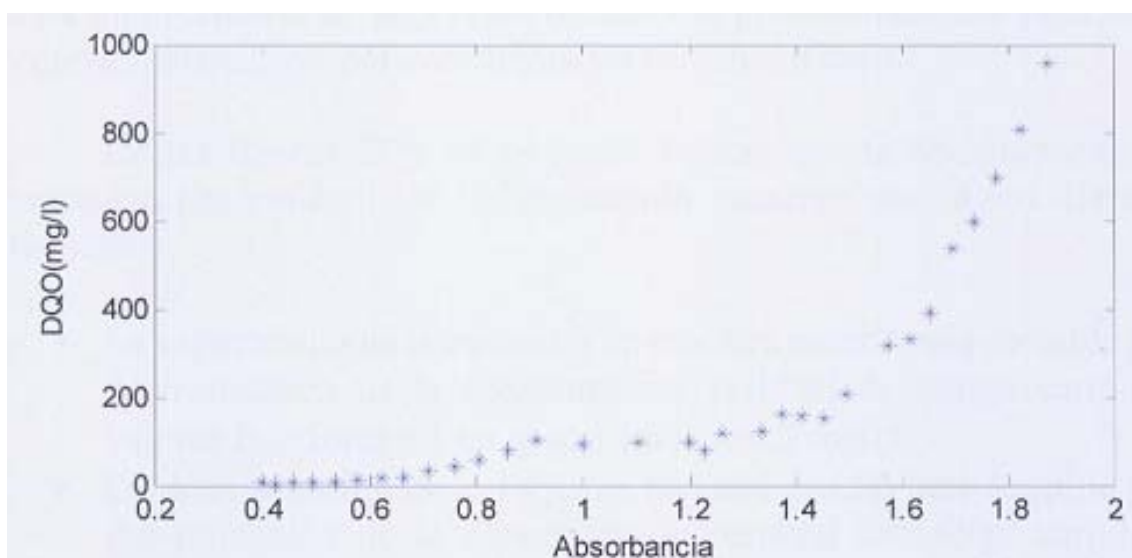


Figura 3.16 Puntos experimentales DQO-Absorbancia.

A la vista de los resultados, se puede comprobar que existe una relación positiva de los datos, aun así, la relación no es lineal y se tendrá que utilizar un polinomio de mayor grado para realizar un ajuste adecuado.

El polinomio de menor grado que se ajusta de manera correcta a los puntos experimentales, es un polinomio de orden cuatro.

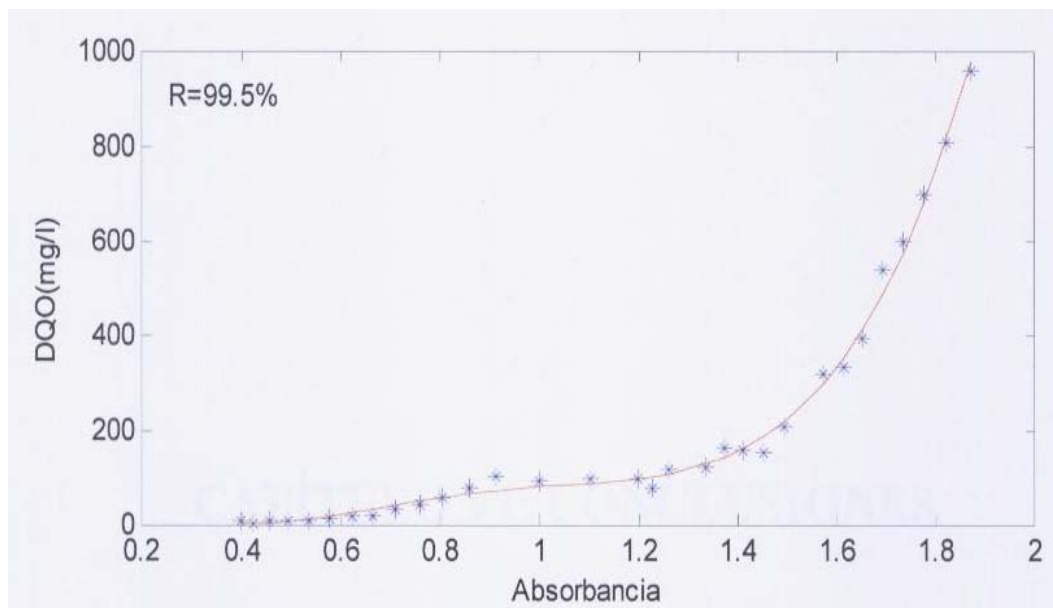


Figura 3.17 Ajuste polinómico de orden 4.

El modelo de regresión, es el siguiente:

$$DQO = 949.A^4 - 3251.A^3 + 3964.A^2 - 1885.A + 305 \quad (3.6)$$

Se consigue un ajuste del 99,5%; además, el hecho de que no pase por el origen, como cabría esperar, se debe al error que se admite en el corte en ordenadas en la curva. Por tanto, la precisión de este polinomio de regresión disminuye para absorbancias cercanas a cero.

3.3.- DEPURACIÓN DE EFLUENTES VINÍCOLAS MEDIANTE TRATAMIENTOS FOTOFENTON

3.3.1.- Introducción

La industria vinícola genera anualmente grandes volúmenes de agua residual, originados principalmente durante las operaciones de lavado de los equipos utilizados durante el proceso de elaboración del vino. Estos vertidos se caracterizan por presentar un carácter ácido, elevada concentración de materia orgánica asociada con una elevada biodegradabilidad, escasez de nutrientes y una notable estacionalidad y variabilidad, tanto en caudal como en composición.



3.3.2.- Gestión del vertido

Tradicionalmente, este tipo de vertidos ha sido enviado bien al cauce público, bien a las redes de alcantarillado municipal sin tratamiento previo. Esta práctica no es correcta y en el caso de enviar el vertido vinícola al alcantarillado municipal se genera como consecuencia principal un mal funcionamiento en las estaciones depuradoras municipales, ya que no están diseñadas para asumir estos vertidos tan discontinuos y que además presentan altas cargas orgánicas.

Como consecuencia de la aparición del Decreto 38/2004, las industrias de la comunidad autónoma de Aragón que vierten al alcantarillado sin tratamiento previo tienen la obligación de instalar sus propios sistemas de depuración si superan los límites de vertido marcados en el artículo 16 de dicho Decreto. Habitualmente los vertidos vinícolas superan dichos límites, por lo que deben de instalar tratamientos de depuración en sus instalaciones para asegurar el correcto funcionamiento de la red de saneamiento y de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) del municipio que recibe los efluentes.

La utilización de procesos de oxidación avanzada y sistemas biológicos aerobios secuenciales presenta ciertas mejoras respecto a los tratamientos tradicionales, ya que mediante el proceso de oxidación avanzada se produce la degradación parcial de la materia orgánica y se disminuye la concentración de ciertos compuestos inhibidores de los sistemas biológicos aerobios, tales como los polifenoles. (Ballesteros et al., 2005; Sarria et al., 2003). En la actualidad numerosas investigaciones están dirigidas al desarrollo de procesos de oxidación avanzada, cuya finalidad es el uso como etapa previa a un sistema biológico. (Bertanza et al., 2001).

La técnica foto-Fenton es una de las tecnologías de oxidación avanzada que parecen más adecuadas, eficaces, fiables y económicas para operar en condiciones ambientales. Estudios previos realizados, (Mosteo et al., 2006; Ormad et al., 2006; Navarro et al., 2005) muestran que los procesos foto-Fenton en fase homogénea y heterogénea producen una degradación parcial de la materia orgánica presente en los vertidos vinícolas, suficiente para poder ser utilizados como etapa previa a un tratamiento de lodos activos. Una limitación inherente al proceso en fase homogénea es que todos los reactantes incluido el



catalizador se encuentran en disolución y la recuperación del hierro es costosa requiriendo pasos adicionales de separación, lo que incrementa los costes de tratamiento.

La utilización de luz solar natural como fuente de radiación para proceso foto-Fenton produce una disminución de los costes del tratamiento produciendo un acercamiento a una posible aplicación real.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la degradación de vertidos vinícolas reales mediante un tratamiento de depuración combinado, compuesto por un proceso foto-Fenton heterogéneo, utilizando como fuente de radiación la luz solar natural, y un tratamiento biológico basado en el proceso de lodos activos.

3.3.3.- Procedimiento experimental

3.3.3.1.- Muestra

Las muestras utilizadas para este estudio son vertidos vinícolas reales procedentes de las operaciones de limpieza de los depósitos de encubado de vino tinto utilizados durante el proceso de elaboración del vino. En la tabla 1 se muestra la caracterización de los vertidos vinícolas utilizados en este estudio.

3.3.3.2.- Metodología de medida de parámetros de control.

La cantidad de materia orgánica se cuantifica la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (TOC) haciendo uso del analizador de TOC-VCSH SHIMADZU. La concentración de peróxido de hidrógeno en solución se controla utilizando Merck preoxide test . El pH se determina con pH-metro. El contenido en polifenoles se analiza mediante espectrómetro UV-VIS a 765 nm por el método de Folin-Ciocalteau (Box, 1983), utilizando como estándar el ácido gálico. Los sólidos suspendidos volátiles se miden mediante el método 2540 del Standard. El índice volumétrico de lodos (IVL), la velocidad de sedimentación por zonas (VSZ) y la velocidad de utilización de oxígeno se determinan de acuerdo a Ramahlo.(1991).

3.3.3.3.- *Proceso fotofenton en fase heterogénea*

Cuando se selecciona como fuente de radiación la luz solar natural es importante tener información relativa a la radiación solar que se recibe en el lugar donde se vayan a llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos. Los experimentos se realizan en el exterior del laboratorio de tecnologías del medio ambiente de la universidad de Zaragoza durante los meses de mayo y junio. En Zaragoza se recibe una irradiación global media de 4.625 Wh/m^2 (16 MJ/m^2) y se estima que el número de horas de sol es de 3.195.(www.satel-light.com)

Los experimentos fotofenton se realizan en un reactor con capacidad para 10 l de muestra, en el que se introducen 5 l de vertido vinícola real, una dosis de H_2O_2 de 0,1M y un lecho de catalizador heterogéneo (31 g catalizador/l). (Mosteo et al., 2005). La muestra se somete a agitación durante toda la experimentación no sólo para trabajar en mezcla perfecta evitando procesos de fermentación sino también para introducir oxígeno al sistema, necesario para que se lleve a cabo el proceso foto-Fenton. Los experimentos se realizan por duplicado y se llevan a cabo un experimento control para conocer si existen las pérdidas por volatilización.

Tabla 3.11 Valores medios de los parámetros analizados para la caracterización de los vertidos vinícolas.

pH	DQO (mgO_2/l)	TOC (mgC/l)	Ácido tartárico (g/l)	Ácido málico (mg/l)	Polifenoles (mg GAE/l)	Etanol (g/l)	Glucosa+Fructosa (g/l)
3,5	3300	969	1,21	10	99	1,2	0,1

Para llevar a cabo el seguimiento del proceso, se realizan medidas de TOC, H_2O_2 , pH y concentración de polifenoles en función del tiempo de tratamiento. La duración de los experimentos foto-Fenton depende de los resultados de degradación de la materia orgánica, a diferentes tiempos de tratamiento, pero con la limitación de que si se quiere que este proceso tenga aplicación real a nivel industrial no se aconseja que el tiempo total de tratamiento sea superior a 1 ó 2 días.



3.3.3.4.- Tratamiento biológico basado en lodos activos

Se tratan mediante el proceso de lodos activos los vertidos vinícolas que previamente han sido degradados parcialmente mediante los experimentos foto-Fenton en fase heterogénea.

La experimentación se realiza en la planta piloto de lodos activos en etapa simple con recirculación situada en el laboratorio de tecnologías del medio ambiente de la universidad de Zaragoza. Las capacidades del reactor y del decantador son 3,2 y 2,3 l respectivamente. El ambiente aerobio en el reactor (O_2 disuelto >2 mg/l) se consigue mediante el uso de compresores que toman el aire de la atmósfera y lo introducen en el reactor a través de difusores. Las burbujas de aire mantienen el contenido de mezcla perfecta. La temperatura de trabajo está próxima a $20^{\circ}C$.

Es necesario realizar un acondicionamiento de los vertidos vinícolas parcialmente degradados mediante procesos foto-Fenton, mediante la eliminación del peróxido de hidrógeno (adición de bisulfito sódico), neutralización y adición de nutrientes de nitrógeno y fósforo hasta una relación de mgO_2/l : N: P: 100:5:1. (Hernández et al., 1995).

La concentración de microorganismos presentes en el reactor biológico se mantiene durante toda la experimentación en 1.800 mg/l (medidos como sólidos suspendidos volátiles, SSV). Se seleccionan como caudal de alimentación fresca y caudal de alimentación combinada 0,5 y 1 l/h respectivamente.

3.3.3.5.- Resultados

▪ Primera etapa: proceso Foto-Fenton

Se realizan dos experimentos de forma paralela, siendo la hora de inicio la una del mediodía:

1. Experimento foto-Fenton en fase heterogénea aplicado al tratamiento de vertidos vinícolas reales.
2. Experimento testigo de control del proceso para observar si existen pérdidas de materia orgánica por volatilización u otras causas.

En la **figura 3.18** se representa la evolución con el tiempo de tratamiento del rendimiento de degradación de materia orgánica (medido como TOC) tanto para el experimento foto-Fenton como para el experimento control. De la misma manera, en la **figura 3.19** se representa la evolución del contenido en polifenoles con el tiempo de tratamiento durante el experimento foto-Fenton.

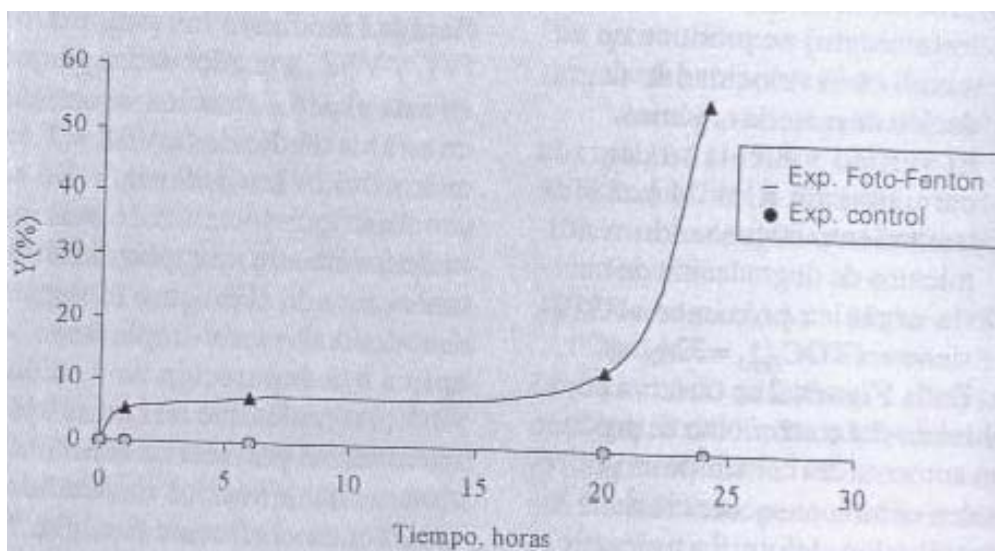


Figura 3.18 Evolución del rendimiento de eliminación de materia orgánica (Y(%)) durante el proceso Foto-Fenton y experimento control.

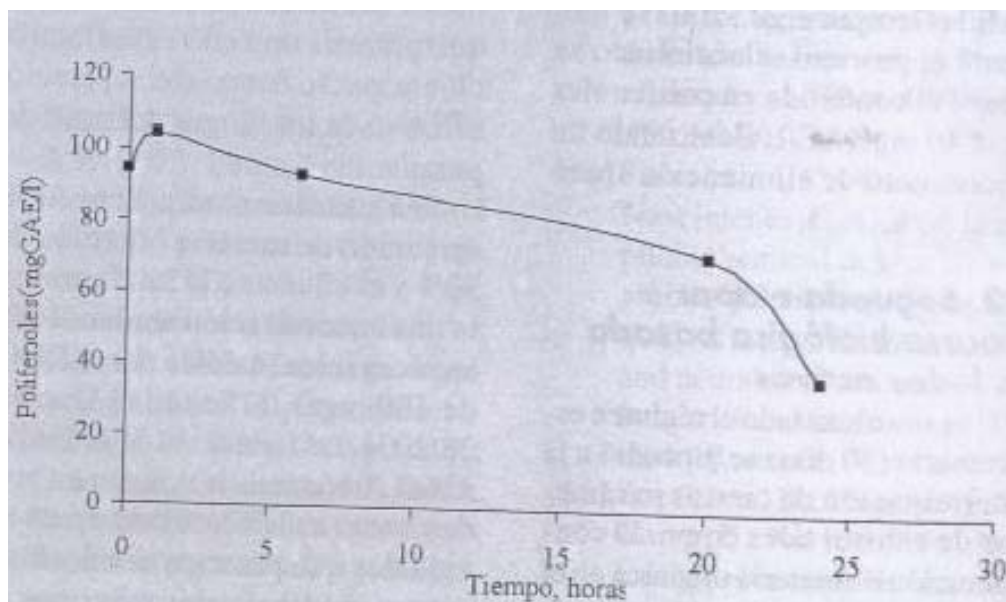


Figura 3.19 Evolución del contenido de polifenoles durante el proceso Foto-Fenton.



El análisis de peróxido de hidrógeno muestra que durante toda la experimentación existe H_2O_2 en disolución. Al finalizar el tratamiento se ha consumido el 99% de peróxido de hidrógeno (concentración final comprendida en el intervalo $(2,7 \cdot 10^{-4} - 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ M})$).

Los resultados reflejados en la **figura 3.18** muestran que:

1. No existen pérdidas de materia orgánica por volatilización o adsorción tal y como se observa en la representación gráfica del experimento de control.
2. La velocidad de degradación de la materia orgánica depende de cómo incide la luz solar sobre el sistema de reacción. Durante la primera hora de tratamiento se produce una cierta degradación de la materia orgánica, pero en cuanto la muestra deja de recibir luz de forma directa el proceso de degradación se ralentiza. De la misma manera, a partir de las ocho de la mañana (19 horas de tratamiento) se produce un aumento en la velocidad de degradación de materia orgánica.
3. El vertido vinícola se degrada parcialmente a las 24 horas de tratamiento alcanzando rendimientos de degradación de materia orgánica próximos al 55% siendo el $TOC_{\text{final}} = 324 \text{ mgC/l}$.

En la **figura 3.19** se observa como al inicio del tratamiento se produce un aumento del contenido en polifenoles como consecuencia de la hidroxilación del anillo aromático, pero con el transcurso de la reacción se produce la ruptura del anillo produciendo una disminución de estos. Los tratamientos biológicos aerobios pueden degradar los polifenoles hasta valores de 50-100 mg- GAE/l (Gernjak et al., 2003) y mediante el proceso seleccionado se reduce el contenido en polifenoles hasta 40 mgGAE/l, alcanzando un rendimiento superior al 50%.

▪ **Segunda etapa: proceso biológico basado en lodos activos**

Una vez alcanzado el régimen estacionario (30 días) se procedió a la determinación de ciertos parámetros de control tales como, la concentración de materia orgánica en el efluente, velocidad de utilización de oxígeno (VUO), índice volumétrico de lodos (IVL), velocidad de sedimentación por zonas (VSZ), etc.

Las características del fango, reflejadas mediante los parámetros IVL y VSZ, son adecuadas ya que en esta experimentación se obtiene un



Capítulo III: TRABAJOS PREVIOS

valor medio de la VSZ = 1,58 m/h y del IVL = 109 mg/l. No se produjeron fenómenos de bulking ni de formación de espumas, habituales cuando el proceso biológico de lodos activos, en simple etapa, se aplica a la depuración de vertidos vinícolas reales que no han sufrido tratamientos previos. La concentración media de sólidos suspendidos volátiles en el efluente final fue 73 mg/l.

La fauna microbiana detectada en el reactor biológico muestra un equilibrio entre los diferentes tipos de microorganismos que allí se desarrollan (bacterias, protozoos, ciliados bacterias filamentosas...), lo que permite una correcta floculación y, por tanto, una separación efectiva de los fangos del agua depurada.

Se alcanza un rendimiento de eliminación de materia orgánica del 90% y el efluente a la salida presenta una concentración media de materia orgánica (medida como DQO) de 130 mgO₂/l. Según el Decreto 38/2004, las industrias de la Comunidad Autónoma de Aragón no pueden verter al alcantarillado aguas residuales que presenten concentraciones media diarias máximas de materia orgánica superiores a 1.000 mgO₂/l, por lo que el vertido vinícola tratado mediante el tratamiento combinado de procesos foto-Fenton y tratamiento biológico mediante lodos activos puede verterse al alcantarillado en cumplimiento con la legislación vigente en Aragón.

▪ **Propuesta de depuración de los vertidos vinícolas**

Según los resultados obtenidos, se propone para el tratamiento de los vertidos vinícolas un sistema de depuración que consta de las siguientes etapas principales:

1. Tratamiento primario en el que se eliminan los sólidos que se arrastran durante la limpieza de los equipos y maquinaria utilizada durante la elaboración del vino mediante tamices.
2. Homogeneización del caudal y de la composición en un tanque.
3. Tratamiento foto-Fenton heterogéneo en el que se utiliza como fuente de radiación la luz solar natural para producir la degradación parcial de la materia orgánica presente en el vertido vinícola.
4. Balsa de almacenamiento y acondicionamiento del vertido parcialmente degradado para su depuración mediante el tratamiento de lodos activos en etapa simple.



5. Tratamiento biológico aerobio basado en lodos activos en etapa simple para la degradación total de la materia orgánica del vertido vinícola, ya se realice en la propia bodega o en la estación depuradora municipal.

3.3.4.- Conclusiones

Como consecuencia de los resultados obtenidos en esta experimentación, un sistema de depuración compuesto por un tratamiento foto-Fenton en fase heterogénea acoplado a un tratamiento biológico basado en lodos activos puede ser una alternativa real para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la elaboración del vino, ya que:

1. Los vertidos vinícolas reales se degradan parcialmente mediante procesos foto-Fenton en fase heterogénea con dosis de peróxido de hidrógeno de 0,1M y 31 g catalizador/l a las 24 horas de tratamiento, alcanzando rendimientos de degradación de materia orgánica próximos al 50%. El sistema de reacción utilizado no produce pérdidas por volatilización de la materia orgánica. Además este estudio también muestra que la degradación de la materia orgánica depende de la radiación que recibe la muestra.
2. El tratamiento de lodos activos en simple etapa funciona correctamente cuando se tratan los vertidos degradados parcialmente mediante la etapa previa (proceso foto-Fenton heterogéneo). La fauna microbiana detectada en el reactor es adecuada para la degradación de la materia orgánica presente en el vertido y las características de sedimentabilidad del fango son buenas ya que se obtiene un valor medio de VSZ=1,58 m/h e IVL=109 ml/g. En esta etapa se alcanza un rendimiento medio de degradación de materia orgánica del 90%, presentando el efluente una concentración de materia orgánica medida como DQO de 130 mgO₂/l inferior al límite de vertido marcado en el Decreto 38/2004 que hace referencia a vertidos a la red de alcantarillado municipal.



3.4.- DEPURACIÓN DEL COLORANTE ORANGE II MEDIANTE EL TRATAMIENTO FOTO-FENTON

El mayor problema de las aguas residuales textiles es el color, producido por los residuos de colorantes (azo-colorantes) en los procesos de tinción. Para este tipo de contaminantes, se ha encontrado que diferentes tratamientos tales como la fotólisis directa, procesos de coagulación-floculación, procesos biológicos, etc. No son viables o totalmente efectivos para degradarlos.

Los Procesos de Oxidación Avanzada, y entre el proceso Fenton pueden ser una solución a este problema. La reacción Fenton consiste, como ya hemos dicho, en la generación del radical hidroxilo por medio de la reacción entre ión ferroso y peróxido de hidrógeno. Este radical es altamente oxidante y puede reaccionar de manera indiscriminada con diferentes compuestos orgánicos. El proceso no necesita ser irradiado pues transcurre por sí solo al reciclarse el ión ferroso, sin embargo, si se utiliza una fuente de iluminación (reacción Foto-Fenton), aumenta el rendimiento y velocidad del procesos debido a la mayor efectividad de la foto-reducción del ión férrico a ferroso, generándose un radical hidroxilo extra si el ión férrico está solvatado con moléculas de agua. Por lo tanto, se puede concluir que el proceso Foto-Fenton puede iniciarse tanto con ión ferroso como con ión férrico.

Para evitar vertido alguno de hierro, se optó estudiar el proceso fijando el hierro (III) en membranas perfluoradas de Nafión 117 (catálisis heterogénea) y de esta manera obtener el mismo efecto que el hierro disuelto. Estas membranas, al ser perfluoradas, resisten el ataque del radical hidroxilo, pudiendo reutilizarse para posteriores tratamientos.

Se decidió experimentar con la molécula Orange II como modelo, debido a que es un colorante textil muy habitual, es no biodegradable, está englobado dentro de los azo-colorantes y es fácil de seguir su degradación primaria a través de medidas espectrofotométricas.

3.4.1.- El reactivo Orange II

El Orange II, sal sódica del ácido 4-(2-hidroxy-1-nafaleno) azobencenosulfónico, es un colorante ácido monosulfatado del tipo monoazo tal y como se puede apreciar en la figura 1. Tiene una alta solubilidad en agua debido al grupo $-SO_3$; (Zhu y col.,2001) y su color

está debido, principalmente, al grupo azo (-N=N-) común a la mayoría de colorantes. (Zollinger, 1987; Augugliario y col., 2002).

Como fuentes de iones de hierro (III) se empleó $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ extra puro (Scharlau, Cód. HI0336). El peróxido de hidrógeno empleado fue al 33% p/v. (Panreac, Cód.131077.1214). Otros reactivos utilizados fueron: hidróxido de sodio, ácido sulfúrico 95-97% (Scharlau, Cód. AC2067) y agua con grado MQ. Todos los reactivos se utilizaron sin más purificaciones.

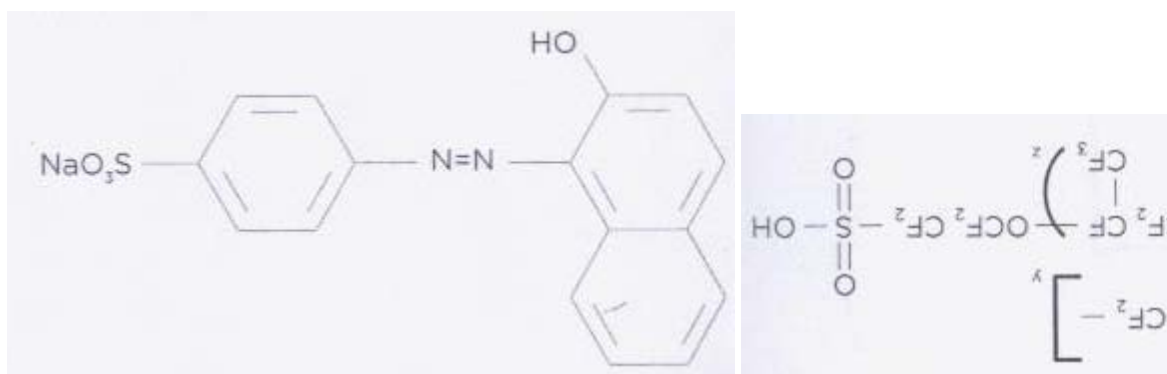


Figura 3.20 Fórmula estructural de la molécula de Orange II y de la membrana perfluorada Nafion 117.

▪ Técnicas analíticas empleadas

Las medidas espectrofotométricas realizadas para seguir la decoloración de las disoluciones sintéticas de Orange II, indicadoras de la degradación primaria, fueron realizadas mediante un espectrofotómetro Jenway modelo 6405 UV/Visible a una longitud de onda de 484 nm.

La concentración de peróxido de hidrógeno, en el medio de reacción durante los ensayos de oxidación química avanzada se siguió semicuantitativamente mediante test Merckoquant, el cual detecta peróxidos entre los rangos de 1 y 100 mg/l de H_2O_2 y de 100 y 1000

mg/l de H_2O_2 . El test es un método colorimétrico válido en un intervalo de pH entre 2 y 7 responde a compuestos orgánicos e inorgánicos que contengan grupos peróxido o hidroperóxido.

El hierro presente, tanto total como en sus estados de oxidación (II) y (III), se midió semicuantitativamente por medio de test Quantofix en rangos de concentraciones de 2 a 100 ppm y de 5 a 1000 ppm (Macherey-Nagel, 91308 y 91302). El test es un método colorímetro que responde en un intervalo de pH de 1 a 7 y puede detectar tanto iones totales de hierro como iones de hierro (II) en presencia de iones de hierro (III), determinándose la concentración de este último por diferencia de las dos medidas anteriores.

▪ Foto-reactor

En la figura 3.21 se muestra un esquema del sistema empleado. El foto-reactor es de tipo tubular y consiste en un cilindro de vidrio con tomas de entrada y salida, que posee en su eje longitudinal la fuente de iluminación. El volumen útil del foto-reactor era de 1.100 ml y se utilizaron dos fuentes de iluminación: Philips TL-D 36W/18 Blue SLV centrada en 440 nm y Philips TL-D 36W/08 SLV centrada en 366 nm.



Figura 3.21 Esquema del sistema foto-reactor empleado.



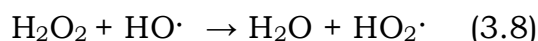
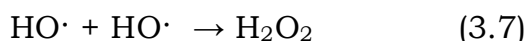
El foto-reactor se utilizó en circuito cerrado (modo batch). Inicialmente, se introdujeron las membranas con el ión férrico fijado en el interior del cilindro de vidrio del foto-reactor. Seguidamente, se procedió al llenado del sistema con la disolución de Orange II al pH de trabajo (2,8) mediante H₂SO₄ y NaOH 1M. Finalmente, se añadía el peróxido de hidrógeno y al encender la fuente de iluminación daba comienzo el experimento. El matraz de mezcla va cerrado con un refrigerante de reflujo para evitar pérdidas por evaporación.

3.4.2.- Resultados y discusión

Los resultados del presente estudio se presentan en dos apartados en función de si el aporte de peróxido de hidrógeno se realizó en continuo a lo largo de todo el proceso o en una dosis única al comienzo del mismo.

▪ Aporte continuo de peróxido de hidrógeno

La adición se realizó de manera lenta y de forma que se evitase, en la medida de lo posible y en comparación con el aporte único inicial de peróxido de hidrógeno, la desactivación de radicales hidroxilo bien por reacción con el exceso de peróxido de hidrógeno o bien porque una vez se ha dado la etapa de iniciación, se podría dificultar la de propagación por desactivación de los radicales hidroxilo entre sí. (Walling, 1975; sychev e Isak, 1995).



Además, otros autores sugieren que un exceso de peróxido de hidrógeno en el medio puede acelerar su descomposición según la reacción química (3.9). (Feuerstein y col., 1981; Kim y col., 1997).



Las condiciones experimentales al comienzo del estudio fueron: concentración de Orange II de 0,25mM, caudal de recirculación de 300 ml/min y caudal de aporte de peróxido de hidrógeno de 300 µl/min. A partir de aquí se comenzaron a estudiar diferentes variables en el proceso.

▪ Longitud de onda (λ) de la fuente de alimentación

En la figura 3.22 se puede observar el efecto que ejerce la longitud de onda de la fuente de iluminación utilizada en la degradación primaria (decoloración) de una disolución sintética 0,25mM de Orange II.

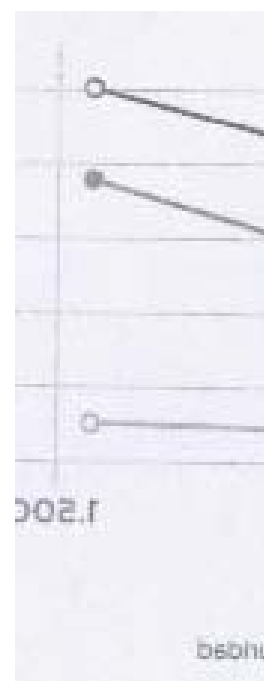


Figura 3.22 Evolución del porcentaje de degradación primaria empleando diferentes fuentes de iluminación.

Se observa que la velocidad y el porcentaje de degradación dependen de la longitud de onda de la fuente de iluminación, siendo mayor con la lámpara centrada en 366 nm que con la lámpara centrada en 440 nm y en oscuridad. (99,8, 76 y 11% a los 1.440 minutos a 366 nm, 440 nm y oscuridad, respectivamente). Esto es debido a que a 440 nm y por consiguiente en oscuridad, los complejos del ión férrico absorben menos radiación que a 366 nm, longitud de onda a la que se favorece la fotólisis de dichos complejos provocando la foto-reducción del ión férrico a ferroso y de esta forma se puede continuar produciendo más radicales hidroxilo prolongando la reacción. Además, existe un aporte extra de radicales hidroxilo que se produce en la foto-reducción si el ión férrico está solvatado con moléculas de agua. (Walling y Amranth, 1982; Faust, 1994).

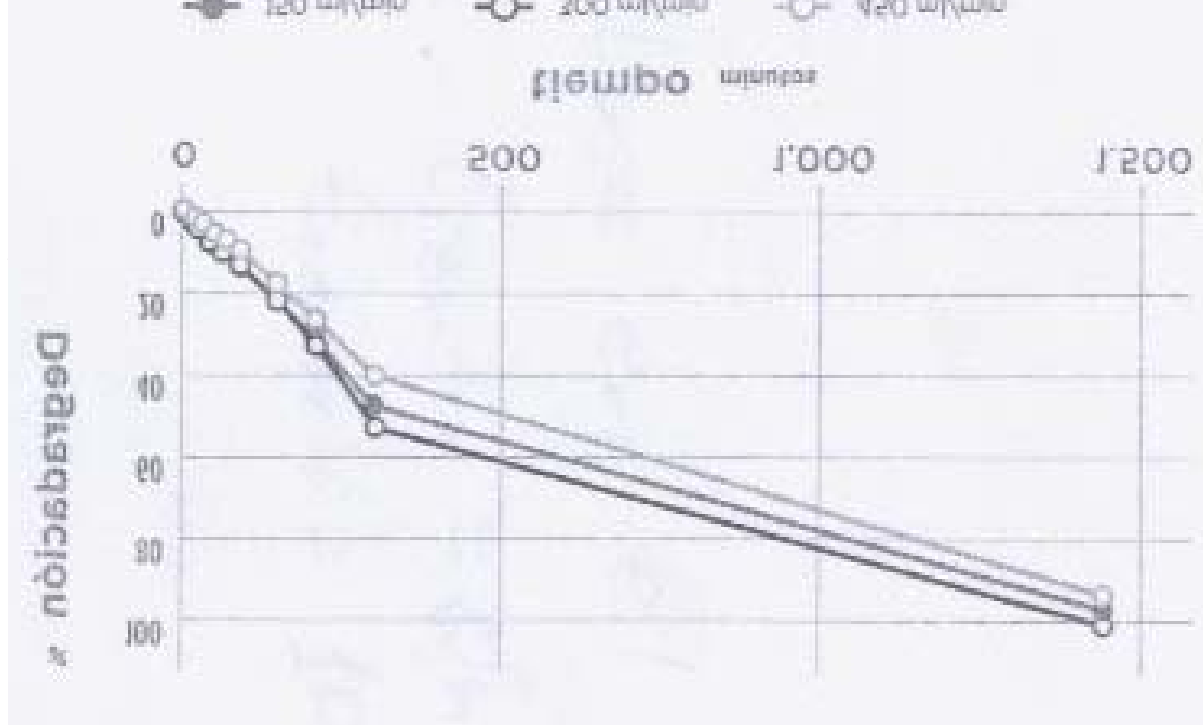


Figura 3.23 Evolución del porcentaje de degradación primaria empleando diferentes caudales de recirculación del sistema.

Para realizar este estudio se ensayaron tres valores de caudal de aporte de peróxido de hidrógeno al matraz de mezcla: 500, 300 y 100 µl/min. Los resultados obtenidos se presentan en la **figura 3.24**.

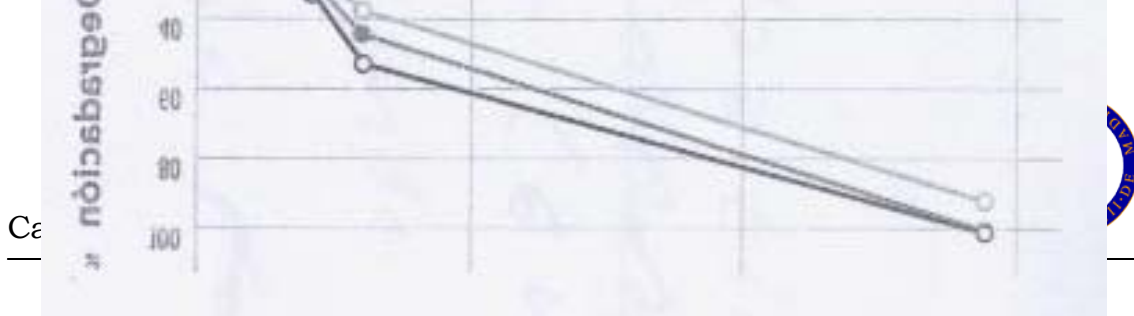


Figura 3.24 Evolución del porcentaje de degradación primaria empleando diferentes caudales de aporte de peróxido de hidrógeno.

Se puede observar que para un valor de 100 µl/min la velocidad de degradación es algo menor que para los otros dos caudales ensayados, además de obtenerse el menor porcentaje de degradación a los 1.440 minutos (92%). Sin embargo, para los otros dos caudales, 300 y 500 µl/min, a los 1.440 minutos, la degradación se ha completado prácticamente, con una velocidad de degradación mayor que para el caudal de 100 µl/min debido a que se generan más radicales hidroxilo por el mayor aporte de peróxido de hidrógeno al medio de reacción.

Entre los aportes de 300 y 500 µl/min, el de 300 µl/min es más adecuado ya que con 500 µl/min se suministra mucho más peróxido de hidrógeno y hay desactivaciones de los radicales hidroxilos con el peróxido de hidrógeno en exceso o entre ellos mismos. Según lo expuesto, se considera como caudal óptimo de aporte de peróxido de hidrógeno al medio de reacción el valor de 300 µl/min.

▪ **Porcentaje de muestra irradiada**

Se realizaron dos ensayos en igualdad de condiciones pero con volúmenes de disolución sintética de Orange II diferentes, 2.200 y 1.470 ml. Aunque el volumen de disolución irradiada en un instante

determinado coincide siempre con el volumen útil del foto-reactor, 1.100 ml, dado que los volúmenes totales eran de 2.200 y 1.470 ml, el porcentaje de muestra irradiada fue del 50 y el 75%, respectivamente.

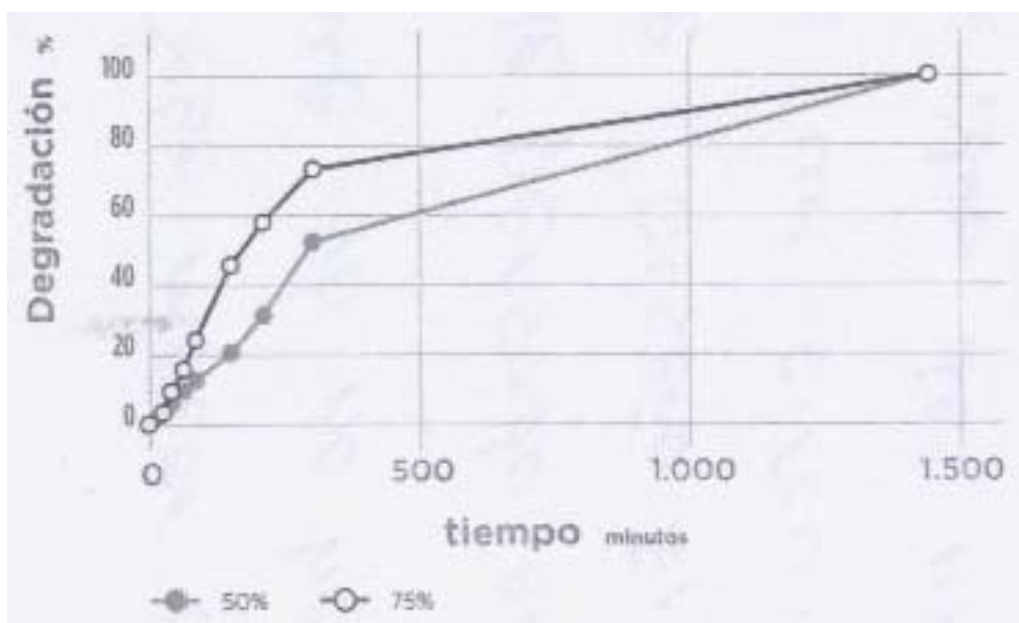


Figura 3.25 Evolución del porcentaje de degradación primaria empleando diferentes porcentajes de muestra irradiada.

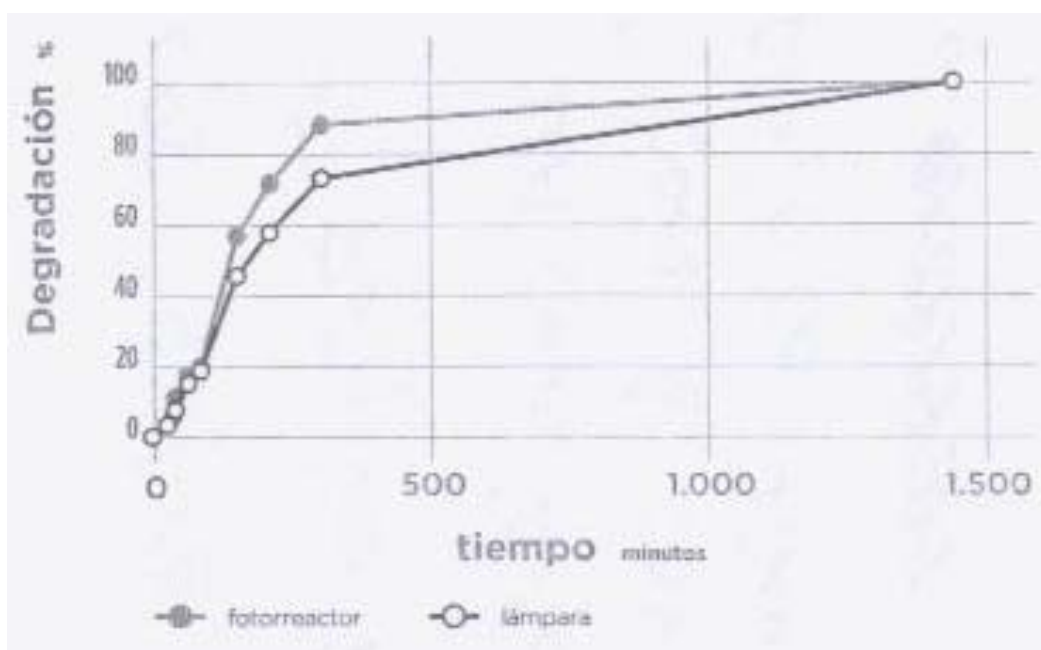


Figura 3.26 Evolución del porcentaje de degradación primaria empleando diferentes posiciones de la membrana perfluorada de Nafion 117.

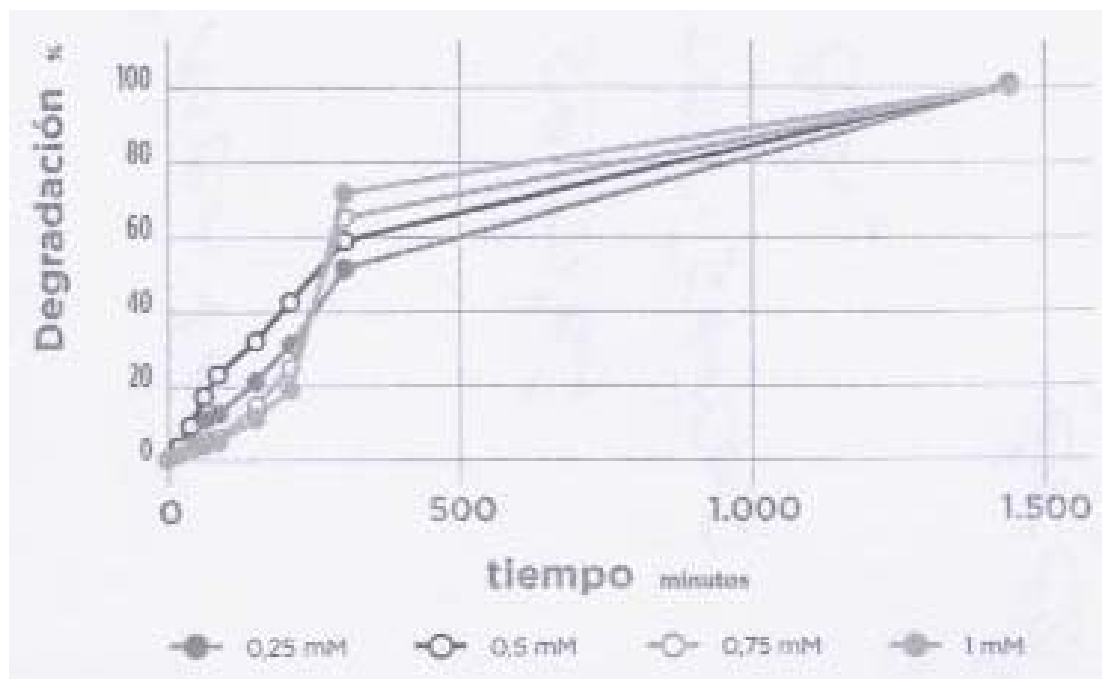


Figura 3.27 Evolución del porcentaje de degradación primaria empleando diferentes concentraciones iniciales de Orange II.

En la **figura 3.25** se observa que, aunque a las 24 horas (1.440 minutos) se alcanzan porcentajes de degradación similares, la velocidad es algo superior cuando se irradia el 75% del volumen total del sistema que cuando se irradia el 50%, ya que se corresponde con un menor volumen de disolución irradiada. Esto significa que es necesario optimizar al máximo posible el volumen de disolución a tratar para disminuir la fracción que no se irradia. Por este motivo, al objeto de irradiar el máximo volumen de muestra, los siguientes ensayos se realizaron con un volumen total del sistema de 1.470 ml, lo que implica un porcentaje de muestra irradiada del 75%.

▪ Influencia de la concentración inicial de Orange II

La **figura 3.27** muestra la evolución del porcentaje de degradación a diferentes concentraciones iniciales de Orange II en disolución: 0.25, 0.5, 0.75 y 1mM. Como puede observarse, al cabo de 1.440 minutos, la degradación se ha completado prácticamente para todas las concentraciones de Orange II estudiadas. Esto se debe a que hay un aporte de peróxido de hidrógeno continuo al medio de reacción



consiguiéndose que siempre haya un ligero exceso de radicales hidroxilo para poder oxidar las concentraciones de Orange II de partida.

- **Aporte único de peróxido de hidrógeno**

Estos ensayos se realizaron con los valores establecidos anteriormente como óptimos: $\lambda=366$ nm, $V_T=1.470$ ml, caudal de recirculación de 300 ml/min y membrana adherida a la pared interna del foto-reactor. Se estudió la dosis de peróxido de hidrógeno que se añadía al comienzo del proceso a través de la relación molar $[H_2O_2]$ / [Orange II] y que tomó los siguientes valores: R10, R20, R40 y R60. Los ensayos se realizaron para bajas y altas concentraciones de Orange II (0,25 mM y 1 mM).

- **Relación $[H_2O_2]$ / [Orange II] para bajas concentraciones de Orange II (0,25 mM)**

Como puede observarse en la **figura 3.28**, la degradación primaria es prácticamente completa para todas las relaciones molares ensayadas aunque algo menor para R10 (85,5 y 97,8% a los 150 y 1.440, respectivamente). Esto es debido a que, aun habiendo en el medio más peróxido de hidrógeno disponible con R60, el exceso de radicales hidroxilo generados aumenta las posibilidades de que se desactiven entre sí e incluso con el peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Aunque para R40 en los primeros minutos la velocidad de degradación es algo mayor que para las otras relaciones, rápidamente tienden a igualarse los porcentajes de degradación por lo que desde un punto de vista económico y de consumo de peróxido de hidrógeno, la relación óptima será la R20.

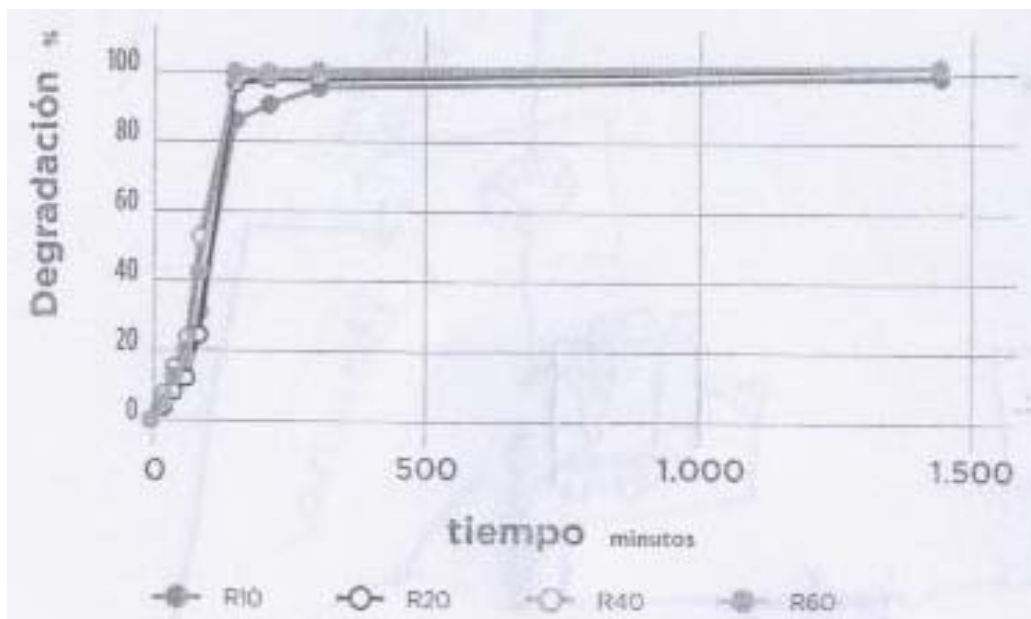


Figura 3.28 Evolución del porcentaje de degradación primaria empleando diferentes aportes iniciales de peróxido de hidrógeno para disoluciones de Orange II de 0,25 mM.

▪ **Relación $[H_2O_2]$ / [Orange II] para altas concentraciones de Orange II (1mM)**

En la **figura 3.29** se presentan los resultados obtenidos con diferentes dosis iniciales de peróxido de hidrógeno para una concentración inicial de Orange II de 1mM. El proceso se completa prácticamente con todas las relaciones ensayadas excepto la R10 (88,7% y 94,5% en 150 y 1.440 minutos, respectivamente). Esto es debido a que a estas concentraciones, el peróxido de hidrógeno prácticamente se agota para la relación R10 con una generación de radicales hidroxilo casi nula a partir ese momento. Por lo tanto, si se quisiera completar el proceso de degradación habría que añadir un aporte extra de peróxido de hidrógeno. En términos generales, el proceso más rápido para R40 (99,6% a los 150 minutos), ya que, al igual que en el apartado anterior, para R60 hay más desactivaciones de los radicales hidroxilo. Por consiguiente, se considera como relación óptima la R20 ya que proporciona resultados aptos y conlleva un menor consumo de peróxido de hidrógeno que relaciones molares superiores (97,8 y 99,5% en 150 y 1.440 minutos, respectivamente), teniendo en cuenta el consumo de peróxido de hidrógeno y los resultados obtenidos.

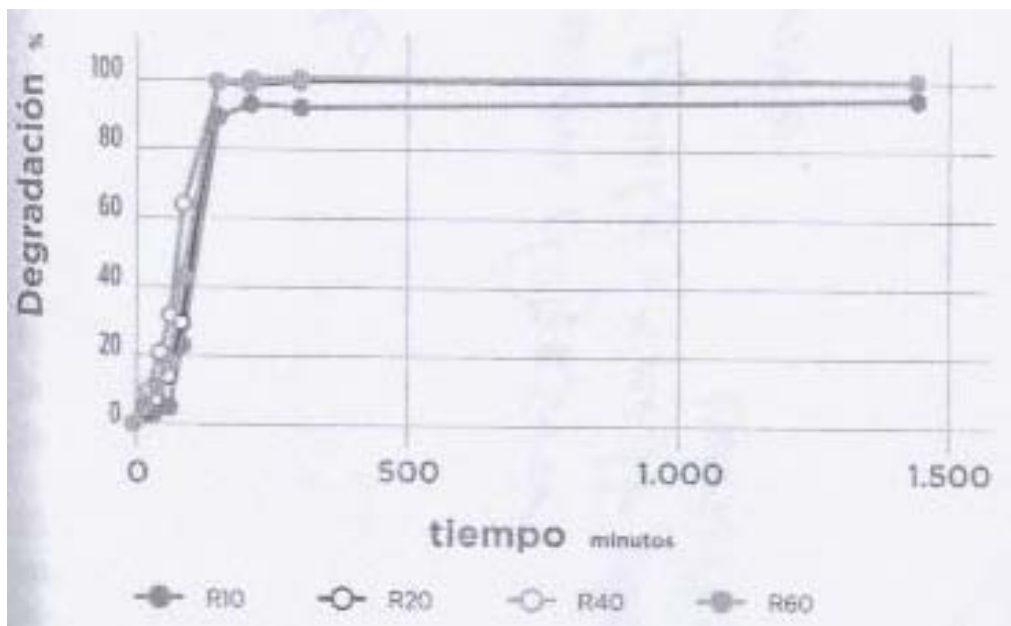


Figura 3.29 Evolución del porcentaje de degradación primaria empleando diferentes aportes iniciales de peróxido de hidrógeno para disoluciones de Orange II de 1mM.

▪ **Comparación entre aporte continuo y único de peróxido de hidrógeno**

A continuación, se procede a comparar los resultados obtenidos en los apartados anteriores y seleccionar cuál es la manera más adecuada de aportar el peróxido de hidrógeno al medio de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 12, donde tanto para concentraciones de 0,25 mM y 1mM de Orange II, el porcentaje de degradación aumenta mucho más rápido para aporte únicos de peróxido de hidrógeno al comienzo del proceso que con aportes continuos, debido a la generación de un mayor número de radicales hidroxilo, y a pesar del mayor número de radicales hidroxilo, y a pesar del mayor número de desactivaciones que se dan con este tipo de aporte.

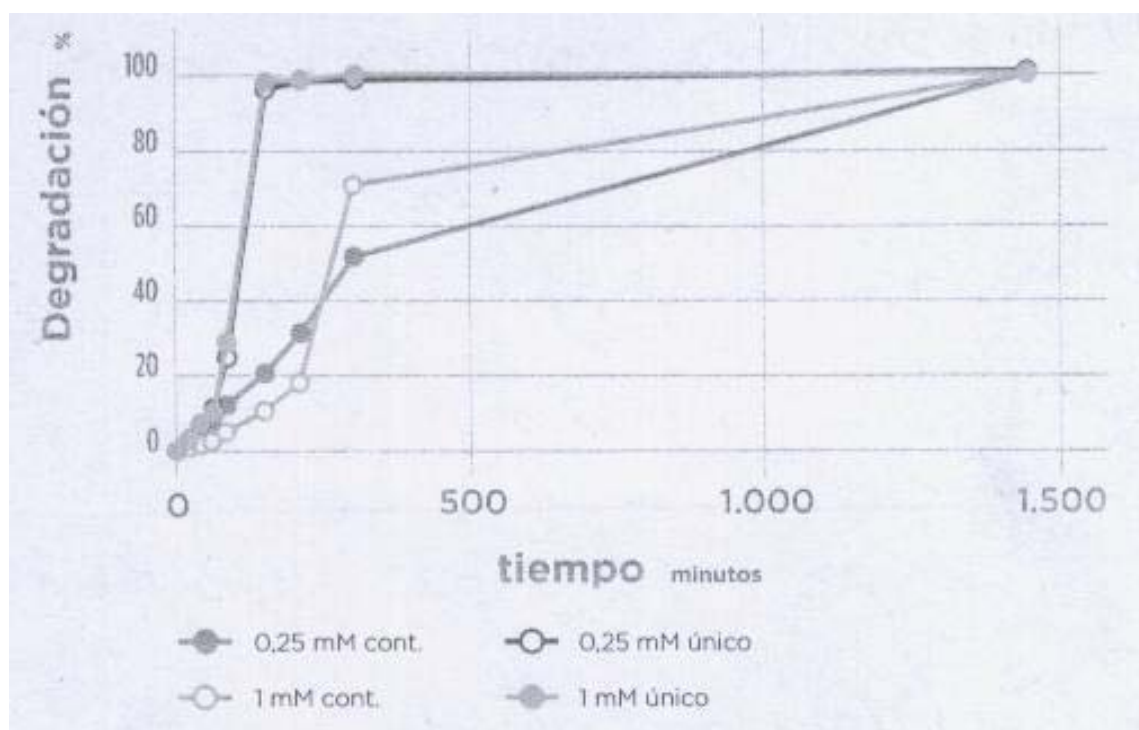


Figura 3.30 Evolución del porcentaje de degradación primaria comparando aportes continuos y únicos de peróxido de hidrógeno a concentraciones iniciales de Orange II de 0,25 y 1mM.



CAPÍTULO IV: DISEÑO DEL TRABAJO EN CONTINUO

4.1- ESQUEMA DE CIRCUITO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO₂)

Empezaremos diseñando el circuito de fotocátalisis heterogénea con TiO₂.

El funcionamiento es el siguiente, el fluido sucio entrará en el circuito a través del contenedor denominado mezclador. En él se encuentra un mezclador magnético para evitar que el catalizador esté sedimentado en el fondo y aumentemos el área superficial de contacto con el catalizador y la reacción se produzca correctamente. Cuando el fluido sale de la mezcla, entrará en el reactor UV, el cual, deberá estar debidamente cubierto con una mampara, para evitar cualquier posible daño en nuestros ojos por exposición directa de la lámpara de UV. El reactor UV se compondrá de 92,736m de tubo de cuarzo transparente y una lámpara de UV. Durante el recorrido del fluido por el tubo, éste se verá expuesto a la luz ultravioleta en régimen turbulento por lo que el catalizador estará perfectamente expuesto y podrá realizar la combinación de los pares de electrón hueco necesaria para la producción de iones hidroxilo y por tanto la degradación de la muestra.

Al pasar por el microfiltro tangencial de 3 vías, el catalizador quedará retenido en él dejando al otro lado el agua libre de contaminantes y lista para ser utilizada.

Habrà dos bombas en este diseño, la bomba de recirculación y la bomba de permeado. El caudal de recirculación ya está calculado y es de 0,0584 (L/s) o de 3,5 (L/min). Para evitar una saturación excesiva del filtro debemos forzar a que el caudal de recirculación sea mucho mayor que el caudal del permeado. En este diseño hemos optado por tener un caudal de recirculación cinco veces más grande que el de permeado, ya que con ese caudal la velocidad ya es suficientemente alta para que no deposite.

Para ello, habrá que realizar el control de la bomba de permeado, no sólo para forzar esta diferencia sino también para realizar tareas de limpieza del filtro. Para ello, haremos circular en contraflujo un caudal

Para el control de la bomba, pondremos un presostato de 3 vías en cada una de las bocas del filtro. Si la diferencia de presión entre el flujo de recirculación y el de permeado es tal que el caudal de recirculación no cumple que sea cinco veces el de permeado, la bomba de permeado deberá pararse.

Para evitar la recombinación de los pares electrón/huevo en la superficie de la partícula, se ha añadido un inyector de oxígeno molecular para que capture el electrón y forme el radical superóxido $O_2^{\bullet-}$

Por último, he añadido una centrifugadora y un decantador en el caso de que se quiera analizar las muestras y proceder a un tratamiento biológico de los contaminantes del agua. De esta manera, el fluido estará completamente libre de toda sustancia que no sea el agua.

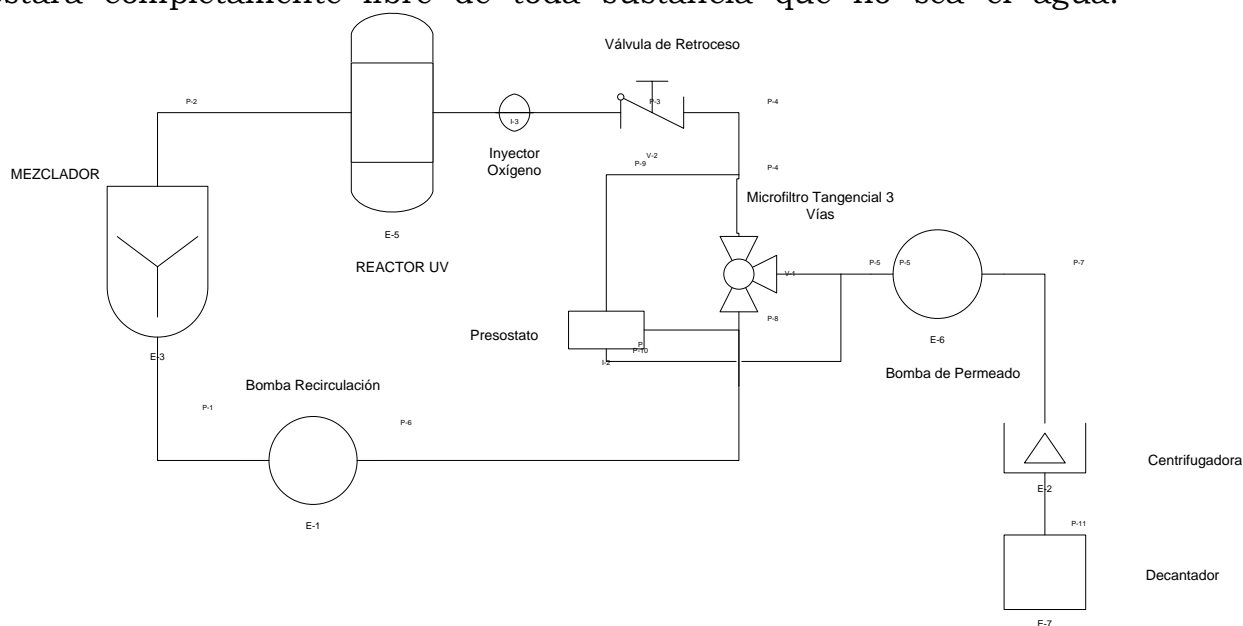


Figura 4.1 Esquema de circuito de fotocátalisis heterogénea (TiO₂).



4.2- ESQUEMA DE CIRCUITO DE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (FOTO-FENTON)

Como podemos comprobar, el diseño de este experimento es parecido al de fotocátalisis heterogénea, en este caso habría que añadir el peróxido de hidrógeno al mezclador. El catalizador (ion de Fe) es soluble en el agua, por lo que al entrar en el reactor estará perfectamente disuelto y la radiación UV podrá excitar el catalizador para conseguir, por medio de la reacción Foto-Fenton, la degradación total del contaminante a tratar.

El filtro funcionará de la misma manera, así como el control a seguir. La única diferencia será que en este caso habrá una tercera bomba controlando la entrada de peróxido de hidrógeno por lo que también tendrá que estar incluida en el control.

Otra cosa a tener en cuenta es la de conseguir que el pH sea ácido para conseguir unas condiciones fotocatalíticas ideales y evitar la recombinación de los iones hidroxilos generados, tal y como se explico en el apartado de fundamento teórico. Para ello se añadirá de forma controlada, un producto regulador de pH para mantener el nivel de pH=3 que queremos para evitar la recombinación de los pares electrón hueco y la pérdida de iones hidroxilo. Para ello se ha añadido en el diseño un pHímetro para poder en todo momento saber el pH del fluido interior.

La lámpara UV será previsiblemente más barata pues la fotocátalisis con el proceso foto-Fenton puede actuar en rangos de longitud de onda más anchos (hasta 580nm) y por tanto no necesitamos una lámpara tan específica.

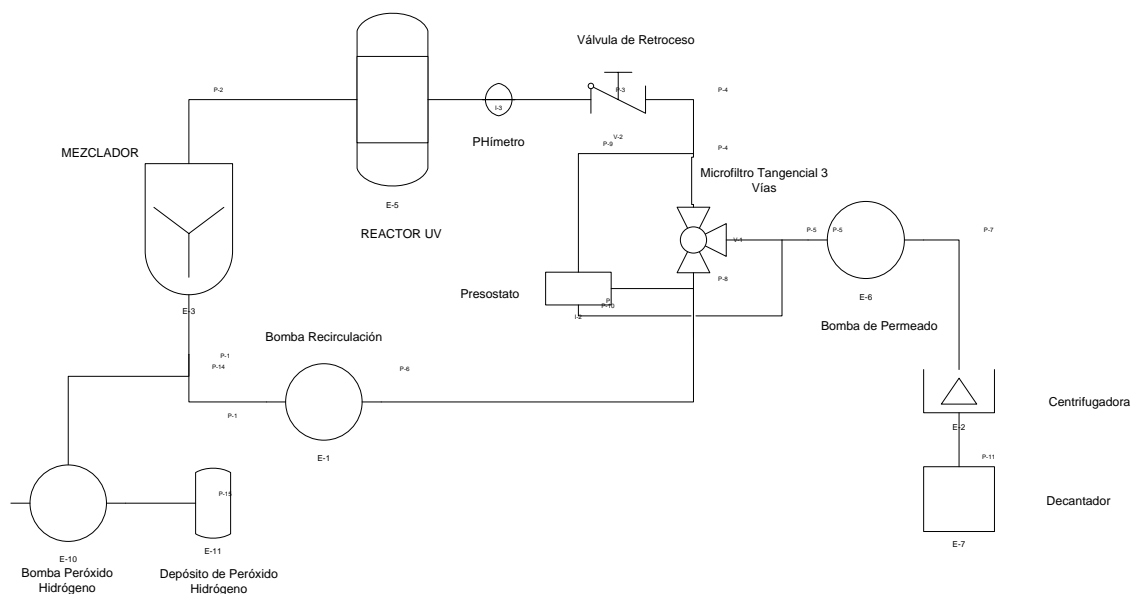


Figura 4.2 Esquema de circuito de fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton).

▪ Filtración

Experimentalmente se ha comprobado que el centrifugado no asegura una disolución sin partículas disueltas de dióxido de titanio. Por eso mismo, se ha recurrido a una operación de filtrado. El filtrado es el mecanismo por el que se hace pasar una disolución determinada por una membrana semipermeable, la cual, solo permite el paso de las partículas más pequeñas al tamaño de poro. Por tanto, se consigue que el catalizador se retenga en la membrana obteniendo una disolución de contaminante apta para medir su absorbancia.

En el proceso experimental se utiliza un filtro tangencial de 3 vías, La filtración clásica, llamada también frontal o "dead end", no puede satisfacer las exigencias siguientes:

- Filtrar partículas de tamaño muy pequeño (de 10^{-5} a 10^{-9} m).
- Aprovechar o reutilizar el residuo de la filtración.
- Efectuar una filtración continua.
- Asegurar una calidad constante de la filtración.
- Efectuar una selección por tipo de moléculas.

En estos casos, se requiere otra vía: la filtración tangencial. Se caracteriza por una circulación rápida del líquido a filtrar tangencialmente a una membrana (el filtro). Así, al tiempo que se efectúa la filtración, se autolimpia la membrana, lo que permite trabajar en continuo con características de funcionamiento estables (composición, caudal...).

Como se puede ver en el dibujo que sigue, hay una entrada (el líquido a filtrar) y dos salidas: un filtrado / permeado empobrecido y un concentrado / retenido enriquecido.

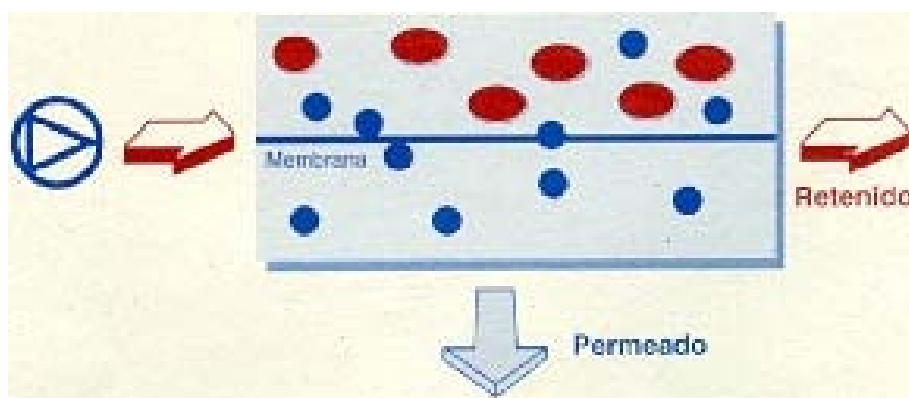


Figura 4.3 Filtración tangencial de tres vías.

Por tanto, tendremos un caudal de recirculación, que ya calculamos previamente, y un caudal de permeado que será mucho menor que el caudal de recirculación. En nuestro caso, establecemos esta relación en:

$$\frac{Q_R}{Q_P} \approx 5 \quad (4.1)$$

Para conseguir esto, habrá que utilizar una bomba para el permeado. La cual estará controlada por un sistema de control en las 3 vías, de tal manera que cuando la diferencia de presión en la entrada del filtro y la salida y entre la entrada del filtro y el permeado supere un valor límite se active un sistema de contraflujo para conseguir la limpieza por golpe de agua a contracorriente. Por eso en el diseño se ha añadido una válvula de antirretroceso que impide que la suciedad llegue al fotorreactor.



Figura 4.4.a) Desglose de piezas de un microfiltro tangencial de 3 vías.



Figura 4.4.b) Diferentes vistas de un microfiltro tangencial de 3 vías.



Figura 4.4.c) Vista de perfil de un microfiltro tangencial de 3 vías.



4.3- ESTIMACIÓN DEL PRESUPUESTO DE LOS CIRCUITOS FOTOCATALÍTICOS

- **Estimación presupuesto para el diseño con catalizador de TiO_2**

Nombre	Descripción	Características	Nº uds	Precio unitario
Agitador magnético	Se usa para agitar mezclas reactivas y como accesorio en el trasvase de líquidos. Evitaremos la sedimentación del catalizador para maximizar la fotocatálisis	Capacidad de 2l	1	223 €
Bomba peristáltica	Bomba de desplazamiento positivo usada para bombear una variedad de fluidos	4W	2	1.220 €
Presostato	Dispositivo para controlar la diferencia de presión en un sistema entre dos o más puntos	Lo usaremos en el control de la bomba de permeado para activar el retroflujo y así limpiar el microfiltro	1	53 €
Microfiltro tangencial de 3 vías	Circulación rápida del líquido a filtrar tangencialmente a una membrana (el filtro). Así, al tiempo que se efectúa la filtración, se autolimpia la membrana, lo que permite trabajar en continuo con características de funcionamiento estables		1	100 €
Válvula de retroceso	Regula el paso de líquidos o gases en uno o varios tubos o conductos	Evitaremos el paso del fluido por el reactor cuando se esté haciendo el retroflujo de la bomba de permeado	1	1 €
Reactor fotoquímico	Reactor de laboratorio equipado con lámpara de mercurio de media presión TQ 718, 700W	Incluye: fuente de alimentación, tubo para la inmersión y refrigeración en cuarzo, bomba magnética de PTFE, reactor con recirculación y puertos para la toma de muestras	1	2.300 €
Precio final = 5.117€				



Capítulo IV: DISEÑO DEL TRABAJO EN CONTINUO

▪ Estimación presupuesto para el diseño Foto-Fenton

Nombre	Descripción	Características	Nº uds	Precio unitario
Agitador magnético	Se usa para agitar mezclas reactivas y como accesorio en el travase de líquidos. Evitaremos la sedimentación del catalizador para maximizar la fotocatálisis	Capacidad de 2l	1	223 €
Bomba peristáltica	Bomba de desplazamiento positivo usada para bombear una variedad de fluidos	4W	3	1.220 €
Presostato	Dispositivo para controlar la diferencia de presión en un sistema entre dos o más puntos	Lo usaremos en el control de la bomba de permeado para activar el retroflujo y así limpiar el microfiltro	1	53 €
Microfiltro tangencial de 3 vías	Circulación rápida del líquido a filtrar tangencialmente a una membrana (el filtro). Así, al tiempo que se efectúa la filtración, se autolimpia la membrana, lo que permite trabajar en continuo con características de funcionamiento estables		1	100 €
Válvula de retroceso	Regula el paso de líquidos o gases en uno o varios tubos o conductos	Evitaremos el paso del fluido por el reactor cuando se esté haciendo el retroflujo de la bomba de permeado	1	1 €
Reactor fotoquímico	Reactor de laboratorio equipado con lámpara de mercurio de media presión TQ 718, 700W	Incluye: fuente de alimentación, tubo para la inmersión y refrigeración en cuarzo, bomba magnética de PTFE, reactor con recirculación y puertos para la toma de muestras	1	2.300 €
Tanque de contención del peróxido de hidrógeno	Tanque de 50l de acero aisi 304	medidas: 40 x 40 x 50 cm	1	200 €
Precio final = 6.537€				



Capítulo V: POSIBILIDADES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Nótese que en el presupuesto se ha incluido un reactor comercial de laboratorio equipado con lámpara de mercurio de media presión TQ 718, 700 W, en vez de los 92 m de tubo de cuarzo calculado anteriormente, como el precio del metro de tubo de cuarzo ronda los 4000€/m y encarecía mucho el precio de la instalación, se decidió utilizar este reactor comercial de la empresa UV-Consulting Pelsch España (Valencia).

En el caso del circuito de fotofenton, se podría haber utilizado una lámpara de baja presión, ya que, como se comentó anteriormente, es capaz de realizar la degradación con un rango de longitudes de onda mucho mayor. Esto supondría un ahorro del coste de la instalación y las sucesivas lámparas de sustitución según vayan éstas deteriorándose con el uso.

Viendo ambas estimaciones del presupuesto se puede concluir que el proceso con TiO_2 es más económico, además, el proceso fotofenton necesita de una alimentación periódica de peróxido de hidrógeno, lo cual encarece el precio a largo plazo, además el fotofenton tiene una bomba adicional para introducir el peróxido en el circuito.



CAPÍTULO V: POSIBILIDADES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Este proyecto puede considerarse un análisis preliminar de la influencia que diversos factores tienen sobre el tratamiento de fotocátalisis heterogénea utilizando TiO_2 como catalizador y la fotocátalisis homogénea utilizando el ión $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ como catalizador en el proceso fotofenton.

Habiéndose realizado el diseño óptimo del reactor y del circuito de la fotocátalisis homogénea y heterogénea, y además habiéndose estimado el coste de ambas instalaciones, podemos establecer nuevas líneas de investigación, partiendo de este proyecto. Se considera que las posibilidades más relevantes serían:

- Análisis cuantitativo del impacto de otros factores distintos a los estudiados.
- Buscar alternativas de desarrollo sostenible o respetuosos con el medio ambiente que tuvieran en cuenta la energía solar como fuente de radiación para la eliminación de contaminantes y así ahorrar el coste de la lámpara de UV.
- Tratamientos y gestión de residuos de salida, así como el diseño de una posible columna de carbón activo para la absorción de residuos.
- Utilización experimental de otros catalizadores



CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

1. *“Tratamiento de aguas residuales industriales”*. Asesoría consultoría Analiza calidad
2. *Apuntes de la asignatura Ingeniería Ambiental de 5º Curso de Ingeniería Industrial*. Realizados por el profesor Dr. Antonio Aznar Jiménez.
3. *Uso racional del agua en tintorerías industriales*. Repamar
4. *Afinidad: revista química teórica y aplicada*. ISSN 0001-9704-Vol 62, N° 518. 2005
5. *Residuos: revista técnica*. Año n° 16 n° 26, 27 y 93, 2006-2007
6. Julián Blanco Gálvez. *“Detoxificación Fotocatalítica de efluentes industriales”*.
7. *“Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea”*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G
8. María Carmen Gutiérrez *“Decoloración de aguas residuales textiles por métodos electroquímicos y estudio de su reciclado”* Universidad Complutense de Madrid.
9. *“Tratamiento de plaguicidas de la agricultura intensiva almeriense mediante la tecnología de detoxificación solar”*. Plataforma Solar de Almería (CIEMAT) y Deutsche Forschungsanstalt für Luft und Raumfahrt
10. Luis Fernando Garcés Giraldo y Medio Ambiente SIGMA. *“Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil usando colector solar”*.
11. Gustavo Peñuela, Margarita Hincapié, Jaime Valencia y Gloria Mejía *“Diseño y construcción de sistemas prototipo de descontaminación de aguas usando luz solar y/o luz ultravioleta”* Universidad de Antioquia.
12. Alexandra Michiardi *“Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro”*. Tesis para la universidad Politécnica de Catalunya.
13. Dr. Sixto Malato Rodríguez *“Descontaminación y desinfección de agua y aire mediante procesos solares de oxidación avanzada”*. Plataforma Solar de Almería- CIEMAT. Marzo 2008



Capítulo VI: BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

14. Mosteo, R; Lalinde, N; Ormad María, P; Ovelleiro, J.L. *“Depuración de efluentes vinícolas mediante tratamientos Fotofenton en fase heterogénea y lodos activos”* Universidad de Zaragoza. 2006
15. Riaza-Frutos, M.A. Manzano, J.M. Quiroga. *“Influencia de variables en la oxidación de azo-colorantes vía reacción Fotofenton en condiciones de catálisis heterogénea”* A Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. (CASEM). Universidad de Cádiz. 2006